N° C.N.R.S. A.O. 6793

I

Aix Marseille

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yolande LIMOUZIN

INTERACTION $p\pi$ - $d\pi$ ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET DES SYSTEMES INSATURES.

Soutenue le 5 mai 1972 devant la commission d'examen

MM.	A. GUILLEMONAT	*Président*
	R. CALAS	
	J.C. MAIRE	*Examinateurs*
	J. METZGER	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545820_0006

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yolande LIMOUZIN

INTERACTION $p\pi$ - $d\pi$ ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET DES SYSTEMES INSATURES.

Soutenue le 5 mai 1972 devant la commission d'examen

MM. A.	GUILLEMONAT	*Président*
R.	CALAS	
J.C.	MAIRE	*Examinateurs*
J.	METZGER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A mes parents .

AVANT - PROPOS

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été effectuées au laboratoire des Organométalliques de l'Université de Provence - Centre de Saint-Jérôme - à Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. MAIRE.

Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. Je souhaite par mon dévouement pouvoir le remercier de la formation que, par son exemple, il m'a permis d'acquérir à ses côtés.

Monsieur le Professeur GUILLEMONAT m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur CALAS qui me fait le très grand honneur de venir de Bordeaux pour juger mon travail.

Je prie également Monsieur le Professeur METZGER qui a bien voulu examiner ce mémoire et faire partie du jury de thèse, d'accepter mes remerciements très respectueux.

Que tous ceux qui m'ont apporté leurs concours, croient à ma sincère gratitude. Mes remerciements et ma sympathie vont également à mes camarades dont la chaleureuse amitié a été pour moi la plus précieuse des aides.

Madame BRUN et Monsieur ULDRY m'ont aidée dans la réalisation pratique de ce travail, je les en remercie très vivement.

"Avez-vous remarqué qu'aucun
vrai problème n'a de solution?
Le mieux qu'on puisse faire
pour lui est de le faire
attendre."

Charles de GAULLE.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

A - ETUDE PAR VOIE CHIMIQUE DE L'INTERACTION ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET LE NOYAU PHENYLE 9

I - RAPPELS SUR LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE AROMATIQUE . 10

II - CAS DE LA NITRATION DES DERIVES AROMATIQUES DU SILICIUM ESPECE CHIMIQUE NITRANTE 16

III - NITRATION DU PHENYLTRIMETHYLSILANE 17

Identification des isomères ORTHO, META, PARA 18

IV - NITRATION DES FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANES (o, m, p) 20

Identification des fluorophényltriméthylsilanes 21

CONCLUSION 30

B - ETUDE SPECTROSCOPIQUE 33

I - RMN PROTONIQUE 33

I-1 *ETUDE DE DERIVES PARASUBSTITUES* 34

a) Etude des constantes de couplage J ortho 34

b) Etude des constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ 39

I-2 *ETUDE DES INTERACTIONS TRANSANNULAIRES DANS LES PHENYLTRIMETHYLSILANES para et méta-SUBSTITUES : EFFETS DE SOLVANTS.* 49

Résultats et Discussion 50

I-3 *DETERMINATION DE LA CONSTANTE* σ_p *DU GROUPE* $SiMe_3$ *DANS LE para-ETHYLPHENYLTRIMETHYLSILANE*
DETERMINATION DE L'ELECTRONEGATIVITE DU GROUPE $SiMe_3$ *DANS L'ETHYLTRIMETHYLSILANE* 59

I-4 *SYSTEMES ETHYLENIQUES* 63

a) Détermination de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ *par l'étude du spectre RMN du triméthylvinylsilane* 63

Résultats et Discussion 64

b) Influence du groupe $SiMe_3$ *sur les couplages allyliques* 68

c) Etude RMN de dérivés éthyléniques : détermination de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ 74

d) Etude de p-Me_3Si-C_6H_4-$CH=CH_2$ et du complexe chloro-platinique 81

Résultats 81

e) Détermination des constantes : σ_p, σ_I et σ_R du groupe $SiMe_3$ dans les composés : C_6H_5-$CH=CH$-$SiMe_3$, trans et CH_3-$CH=CH$-$SiMe_3$, trans 89

f) Etude par RMN du triméthyl-endo-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1 Electronégativité de $SiMe_3$ 95

Discussion et Résultats 104

II-1 *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE-13* 109

a) Introduction 109

b) Constantes de couplage $J^{13}C$-^{13}C et $J^{13}C$-H 110

c) Déplacements chimiques 110

d) Etude de dérivés aromatiques monosubstitués 111

e) Etude de dérivés aromatiques paradisubstitués 113

f) Etude de dérivés aromatiques siliciés 115

g) Discussion 117

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-14 ET DE L'AZOTE-15 121

II-2 *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-14* 122

a) Dérivés nitrés aromatiques 122

b) Dérivés nitrés aromatiques avec R = $SiMe_3$ 123

c) Discussion 124

II-3 *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-15* 125

a) Nitrobenzènes para-substitués 126

b) Isomères nitrés (^{15}N) du phényltriméthylsilane 127

c) Anilines ^{15}N 128

d) Anilines ^{15}N siliciées 130

II-4 *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR-19* 133

Résultats 134

Discussion 137

III - SPECTROMETRIE DE MASSE 150

Interaction entre l'atome de silicium et le noyau phényle Etude du spectre de masse du para-triméthylsilylacétanilide 150

IV - RESONANCE QUADRIPOLAIRE DES COMPOSES DU TYPE p-Cl-C_6H_4-MMe_3 M = C, Si, Ge, Sn 155

Considérations théoriques 157

Energie et constante de couplage quadripolaire 159

Dispositif expérimental 166

ETUDE PAR RESONANCE QUADRIPOLAIRE DES COMPOSES : p-Cl-C_6H_4-MMe_3, M = C, Si, Ge, Sn 167

Résultats 167

Discussion 168

V - L'EFFET FARADAY 174

Définition 174

Dispositif expérimental 176

L'effet Faraday, propriété additive de la matière 177

Etude magnéto-optique des phénomènes de conjugaison 179

Cas des systèmes aromatiques 182

Dérivés aromatiques du Silicium 183

VI - SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE 187

Détermination des niveaux d'énergie 187

Spectroscopie photoélectronique à basse énergie 189

Le principe de FRANCK-CONDON 190

Spectroscopie d'émission électronique à haute énergie 193

Etude par spectroscopie photoélectronique de dérivés substitués aromatiques 195

Etude par spectroscopie ESCA de triméthylsilylbenzènes para-substitués 209

Enregistrement des spectres 213

C - INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS 216

Interprétation théorique des résultats : Principe de la méthode CNDO/2 217

D - CONCLUSION 242

Le silicium est le plus souvent tétravalent et forme des liaisons stables avec d'autres atomes de silicium, ou avec le carbone, le chlore, l'hydrogène, etc... De ce fait, les recherches effectuées en série organosilicique ont eu le plus souvent pour but de démontrer la similitude de structure et de propriétés des composés du carbone et des composés organosiliciques.

Mais il faut bien reconnaître que les immenses possibilités offertes en chimie du carbone par les composés insaturés sont absentes de la chimie du silicium. Aucun composé contenant une vraie double liaison ($p\pi$-$p\pi$): C=Si n'a jamais été isolé. Si quelques cas peuvent être trouvés dans la littérature, il s'est toujours avéré qu'il s'agissait de polymères, souvent cycliques, de bas poids moléculaire, ou dans le cas de travaux anciens, tout simplement d'erreurs liées à l'insuffisance des méthodes d'investigation.

C'est ainsi que $(C_6H_5)_2Si=CH_2$ [1] s'est avéré être $(C_6H_5)_2MeSi\text{-}O\text{-}SiMe(C_6H_5)_2$. Cela ne signifie pas que des formes canoniques comportant cette double liaison ne puissent exister, et la diminution de la distance silicium-carbone dans la série qui va de Me_4Si (1,93 Å) à Me_2SiCl_2 (1,83 Å) a été attribuée [2] à la participation de structures telles que :

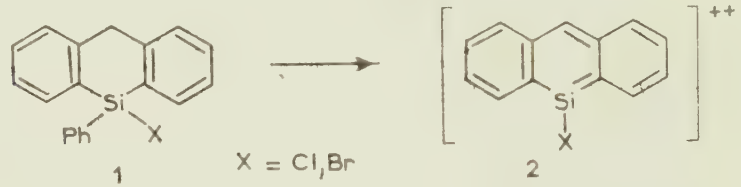
$$H^+ \quad CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{Si}} - Cl^-$$

Mais il faut noter que la différence de 0,10 Å est analogue à celle qui existe entre C-C (0,71 Å) et C=C (0,67 Å) et il faudrait que la masse de cette structure soit d'environ 100%,

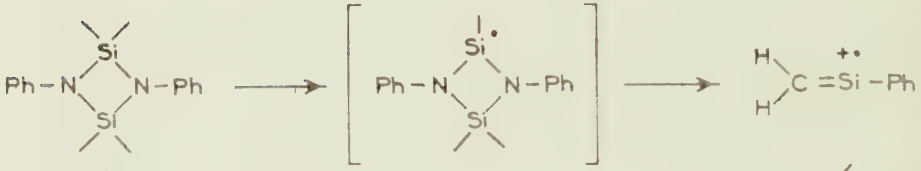
ce qui rend douteuse cette interprétation.

Cela ne veut pas dire non plus que dans des circonstances particulières, ou dans des espèces chimiques transitoires, cette liaison Si=C ne puisse pas exister. Effectivement, on a pu mettre en évidence, par spectrométrie de masse, des cations dans lesquels semble exister une double liaisqn silicium-carbone . Nous en citerons deux exemples :

[1]



1 2



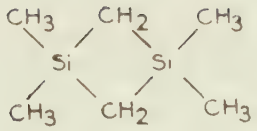
3 4

m/e = 283 m/e = 119

VAN MOURIK et BICKELHAUPT [3] ont mis en évidence le cation divalent 2 dans le spectre de masse du dihydro-9,10 phényl-9 chloro-9 sila-9 anthracène 1 , et LAGEOT et MAIRE [4] pensent avoir observé le cation radical 4 dans le spectre du diphényl-1,3 tétraméthyl-2,2,4,4 cyclodisilazane 3 .

Plus récemment, CLIFFORD et coll.[5] ont mis en évidence l'espèce chimique intermédiaire $(CH_3)_2Si=CH_2$ lors de la pyrolyse à 900 K sous 0,1 mm du tétraméthylsilane.

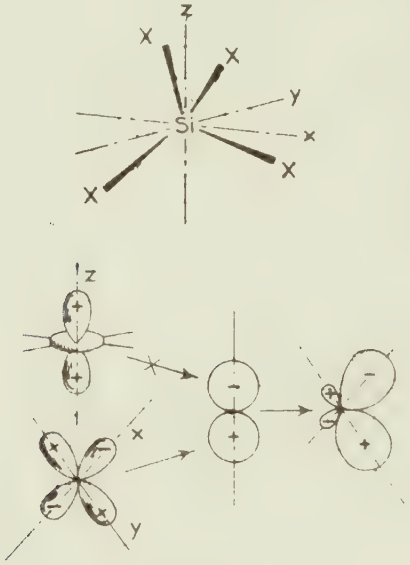
Dans les produits finaux, cela se traduit par la formation de tétraméthyl-1,1,3,3 disila-1,3 cyclobutane :



L'étude cinétique complète de la réaction permet même d'estimer à 17 Kcal.mole^{-1}, l'énergie de la liaison π silicium-carbone. En fait, cette particularité n'est pas propre au silicium, mais bien à la plupart des éléments de la 3ème ligne de la classification périodique, qui correspondent à l'apparition de la couche n=3. Si la liaison C=N est courante, la liaison C=P l'est beaucoup moins et de même C=S vis à vis de C=O. La non-existence de cette double liaison peut être attribuée à la nature diffuse de l'orbitale 3p du silicium qui ne permet pas un recouvrement efficace ou à la taille assez importante de l'atome de silicium qui s'oppose à une approche suffisamment étroite. En langage de la théorie de Hückel, cela signifie que les deux fonctions orbitales ne peuvent être simultanément suffisamment différentes de zéro pour que γ_{rs} ne soit pas nul quand r ≠ s Le rayon de covalence de $Si(sp_3)$ est de 1,17 Å, ceux de $C(sp_3)$ et $C(sp_2)$ de 0,77 Å et 0,67 Å. Si on admet la formation d'une liaison Si-C, elle doit avoir une longueur d'environ 0,67 + 1,07 = 1,74 Å [6], ce qui est passablement grand.

On est alors conduit à se demander si l'atome de silicium ne pourrait pas utiliser l'orbitale 3d vide, mais d'énergie relativement basse, pour créer des liaisons de type (pπ-dπ). Pour qu'un recouvrement latéral avec une orbitale p conduise à une liaison, il faut que l'énergie de l'orbitale Si_{3d} ne soit pas trop élevée par rapport à celle de l'orbitale C_{2p}. Il y a en plus une condition de symétrie à respecter. Les cinq orbitales d_{xy}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, ont même énergie dans l'atome libre,

mais lorsque l'atome est déjà lié par quatre liaisons σ (figure 1) de type Si_{sp_3}-X à quatre substituants X, les cinq orbitales d sont différemment placées par rapport à ces substituants et, si l'on étend à ce type de composés la théorie du champ des coordinats, il s'avère que les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ont une énergie plus faible que d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} et sont donc plus favorables.



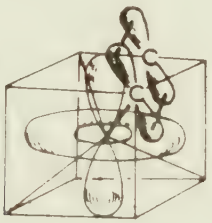
- Figure 1 -

La figure 1 montre en outre que seule l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ présente la symétrie adéquate. Donc, si une liaison ($p\pi \rightarrow d\pi$) a lieu, ce ne peut être qu'à l'aide de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. On peut remarquer que cette liaison n'exige pas un rapprochement aussi étroit des atomes et doit donc être compatible avec la taille de l'atome de silicium et que la zone de recouvrement n'est pas placée au milieu de la distance Si-C et que,

par conséquent, la liaison est par nature polarisée, la densité électronique étant plus grande du côté du ligand que de Si.

Enfin, l'orbitale 3d étant diffuse, il est vraisemblable que la présence de substituants électron-attracteurs contraignant l'atome de silicium à prendre une charge partielle positive, donc à contracter ses orbitales d, sera un élément favorable à l'existence de liaisons (pπ-dπ). Il n'y a donc pas d'opposition théorique à l'existence d'une liaison Si_{3d}-C_{2p}.

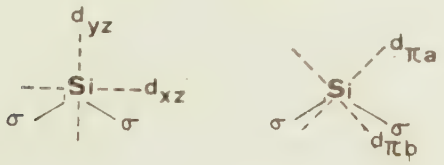
On peut signaler, cependant, que NAGY et coll.[7] ont envisagé des liaisons utilisant l'orbitale d_{z^2} (figure 2) et que



- Figure 2 -

des travaux très importants effectués en série phosphorée envisagent d'hybrider d_{xy} et d_{xz} pour donner deux orbitales d'énergies relativement basses et de symétrie appropriée [8] :

$$d\pi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xy}+d_{yz}) \qquad d\pi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xy}-d_{yz})$$



Les conclusions de nombreux travaux sont en faveur de l'existence de liaisons ($p\pi$-$d\pi$). Ils seront examinés dans la discussion finale de ce travail. Nous citerons, ici, simplement deux cas nettement différents pour montrer que certains phénomènes chimiques ou spectroscopiques peuvent s'interpréter en faisant intervenir la conjugaison des orbitales d avec un système π, ou même avec des doublets libres. Par exemple, l'addition de HBr sur les trialkylvinylsilanes [9] se fait à l'opposé de la règle de MARKOVNIKOFF :

$$R_3Si\text{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow R_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$$

ce qui ne peut guère s'interpréter que par une interaction ($p\pi$-$d\pi$), du type suivant :

$$R_3\overset{\leftarrow}{Si}\text{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow R_3\bar{S}i{=}CH\text{-}\dot{C}H_2$$

d'autant plus que si un CH_2 est intercalé entre le silicium et la double liaison, l'addition redevient normale [9] :

$$R_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow R_3Si\text{-}CH_2CH(Br)\text{-}CH_3.$$

Un cas particulièrement frappant est celui des silylamines. Sur la base de l'effet (+I) de Si, celles-ci devraient être plus basiques que les amines aliphatiques. Or, il n'en est rien, qui plus est $(SiH_3)_3N$ n'est pas du tout basique et ne réagit même pas avec BF_3 [10]

La géométrie des silylamines a pu être déterminée par diffraction électronique et il s'avère que les trois liaisons [11] entourant l'azote sont pratiquement coplanaires avec des angles (Si, N, Si) voisins de 120°. On ne peut expliquer l'ensemble des phénomènes que par une structure du type $H_3\bar{S}i{=}\dot{N}R_2$.

En série aromatique, le problème est bien plus complexe, surtout parce que l'effet inductif lié à la faible électronégativité (1,8 dans l'échelle de Pauling) du silicium par rapport au carbone (2,5) a des effets opposés à ceux d'un éventuel effet ($p\pi$-$d\pi$). Ce n'est guère qu'en examinant des composés paradisubstitués que l'on peut espérer s'affranchir de l'effet (+I). Il est typique de constater que le groupe Et_3Si oriente la chloration du triéthylsilylbenzène en *para* [12], tandis que CH_2-$SiCl_3$ oriente fortement la bromation vers les positions *ortho et para* avec activation, et que $Si(CH_3)Cl_2$ et $SiCl_3$ orientent nettement en *méta*. On voit là, l'influence des substituants portés par l'atome de silicium sur la conjugaison. Quand l'effet ($p\pi$-$d\pi$) est impossible (CH_2-$SiCl_3$) l'effet inductif β l'emporte [13] et l'orientation se fait en positions *ortho et para* avec activation puisque le cycle est enrichi en électrons. Quand on a un effet ($p\pi$-$d\pi$) faible ($SiEt_3$) l'effet (+I) l'emporte et le résultat est le même. Mais si l'on favorise l'effet ($p\pi$-$d\pi$) en accumulant sur l'atome de silicium des éléments électronégatifs, on observe une orientation en *méta* [14].

Cependant, l'idée de la liaison ($p\pi$-$d\pi$) a été assez vivement combattue, en particulier, par ZUCKERMANN et ses coll.[15], principalement dans le cas du système Si-N̈-, et nous avons pensé qu'un réexamen de la question, tenant compte à la fois d'arguments chimiques et des méthodes spectroscopiques récentes s'imposait. Nous ne pouvons entrer davantage dans les détails sans délimiter le sujet.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux effets ($p\pi$-$d\pi$) proprement dits et pas du tout, sinon de façon accessoire, à ce qui peut se passer entre un atome de silicium et un élément porteur de doublets qui lui serait lié, de même que nous n'avons, en principe, considéré que des espèces chimiques stables à l'exclusion des ions ou des radicaux libres.

REFERENCES.

(1) F.S.KIPPING, J.Chem.Soc., 1927, 104.

(2) A.Y.YAKUBOVICH, V.A.GINSBERG, Usp.Khim., 1949, 18, 46.C.A., 1950, 44, 1404.

(3) G.L.VAN MOURIK, F.BICKELHAUPT, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1969, 88, 868.

(4) C.LAGEOT, J.C.MAIRE, sous-presse.

(5) R.P.CLIFFORD, R.G.GOWENLOCK, C.A.F.JOHNSON, J.STEVENSON, J.Organometal. Chem. 1972, 34, 53.

(6) L.PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 2nd Ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1940).

(7) J.NAGY, M.T.VANDORFY, J.Organometal.Chem., 1971, 31, 217.

(8) M.J.S.DEWAR, E.A.C.LUCKEN, M.A.WHITEHEAD, J.Chem.Soc., 1960, 2423.

(9) L.H.SOMMER, D.L.BAILEY, G.M.GOLDBERG, C.E.BUCK, T.J.BYE, F.J.EVANS, F.C.WHITEMORE, J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 1613.

(10) A.B.BURG, E.S.KULJIAN, J.Amer.Chem.Soc., 1950, 72, 3103.

(11) B.W.RANKIN, A.G.ROBIETTE, G.M.SHELDRICK, W.S.SHELDRICK, B.J.AYLETT, I.A.ELLIS, J.MONAGHAM, J.Chem.Soc., 1969 (A), 1224.

(12) E.W.ABEL, B.C.ROSSE, J.Chem.Soc., 1966, (A), 1377.

(13) A.Y.YAKUBOVICH, G.V.MOZAREV, Zhur.Obshch.Khim., 1954, 26, 1413.

(14) A.D.PETROV, E.A.CHERNYSHEV, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 1958, 118, 957.

(15) E.W.RANDALL, J.J.ZUCKERMANN, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 92, 3167.

A - *ETUDE PAR VOIE CHIMIQUE DE L'INTERACTION ENTRE L'ATOME DE SILICIUM ET LE NOYAU PHENYLE.*

I - RAPPELS SUR LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE AROMATIQUE.

II- NITRATION DES DERIVES AROMATIQUES DU SILICIUM. ESPECE CHIMIQUE NITRANTE.

III- NITRATION DU PHENYLTRIMETHYLSILANE.

IV- NITRATION DES FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANES.

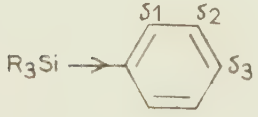
Nous nous sommes préoccupés des composés aromatiques à la suite de travaux préliminaires de MAIRE et coll.[1] qui avaient constaté les phénomènes suivants :

dans les dérivés du type $(C_6H_5)_{4-n}MCl_n$ (M = Si, Ge, Sn), si on désigne par δ_o, δ_m, δ_p les déplacements chimiques des protons en *ortho, méta, para,* par rapport à M, quelque soit M, $\delta_p \simeq \delta_m < \delta_o$, alors que l'effet inductif laisse prévoir $\delta_o > \delta_m > \delta_p$. Il ne s'agit absolument pas d'une erreur d'attribution des signaux, celle-ci ayant pu être vérifiée en préparant les dérivés deutérés en *para*.

De plus, si le nombre (4-n) d'atomes de chlore augmente la différence $(\delta_o - \delta_{m,p})$ augmente également jusqu'à ce que n soit égal à 2, puis diminue au point d'être nulle pour $C_6H_5SnCl_3$, ce qui avait été expliqué par l'intervention de structures largement délocalisées liées à un effet $(p\pi-d\pi)$.

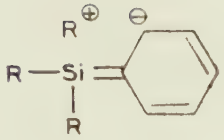
Dans la série $(F\text{-}C_6H_4)_{4-n}\text{-}SnCl_n$, comme dans la série $(C_6H_5)_{4-n}\text{-}SnCl_n$, la différence de déplacement chimique entre les protons est la plus faible[2] quand il y a trois atomes de chlore sur l'étain (n=3), et de plus le signal de ^{19}F apparait toujours à champ faible par rapport à celui du fluorobenzène.

Les interactions entre un noyau aromatique et un élément du groupe IV peuvent être de trois types, illustrés par la figure ci-dessous.

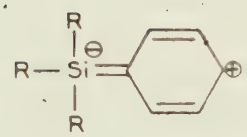


Effet inductif (+I)

$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$



hyperconjugaison



pπ-dπ

Effet mésomère

On peut tout d'abord avoir un simple effet (+I) amorti tendant à faire apparaitre des charges δ_1, δ_2, δ_3 décroissant dans cet ordre. Mais, on peut aussi avoir deux effets de type résonant : l'atome de silicium peut recevoir du cycle une paire d'électrons et utiliser ses orbitales d. Du point de vue chimique, cela conduit vis-à-vis d'une substitution électrophile à une désactivation. Il peut aussi intervenir un effet $\sigma \rightarrow \pi$, de type hyperconjugatif conduisant cette fois à une activation des positions *ortho et para*. Notons que si un effet du type (pπ-dπ) intervient, il doit pouvoir être accentué, ou atténué, en plaçant sur le cycle un substituant donneur ou attracteur en position *ortho ou para*.

Les résultats de la série fluorée montrent que le fluor et l'atome de carbone qui le porte sont largement appauvris en électrons π, ce qui prouve que si une structure délocalisée est responsable des faibles différences de déplacements chimiques dans *p*-F-C_6H_4-$SnCl_3$, c'en est une où le groupe $SnCl_3$ joue le rôle d'accepteur d'électrons.

On constate en outre, que les substituants non aromatiques portés par l'atome central, peuvent, en modifiant l'élec-

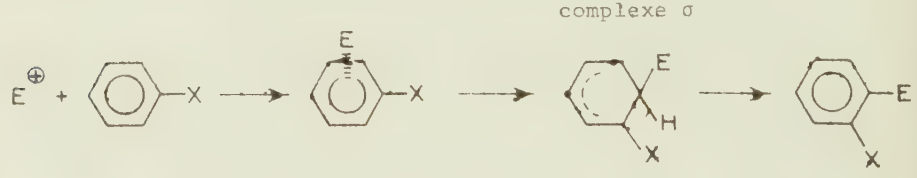
tronégativité de celui-ci, mais aussi l'énergie des orbitales 3d et leur localisation, jouer un rôle important.

Cette question sera examinée plus en détail dans les chapitres concernant la spectroscopie par émission photoélectronique.

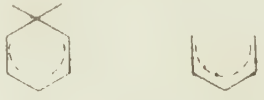
L'existence d'une liaison (pπ-dπ) ayant des conséquences sur l'orientation des substitutions électrophiles, nous avons choisi, dans cette première partie dite "voie chimique" d'étudier la nitration du phényltriméthylsilane 1 . Cette réaction a été choisie pour sa facilité de mise en œuvre et parce que nous pensions tirer partie des produits, tant sur le plan de la synthèse que sur le plan spectroscopie. Une étude critique des résultats nous a montré la supériorité théorique des méthodes spectroscopiques qui seront examinées ensuite.

I - RAPPELS SUR LA SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE AROMATIQUE

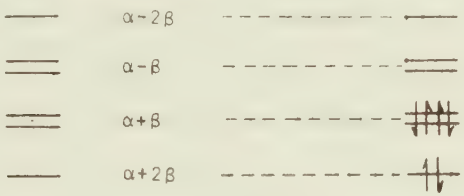
Dans une telle réaction, la réactivité du substrat et l'orientation dépendent de la stabilité et de la cinétique de formation des différents intermédiaires.



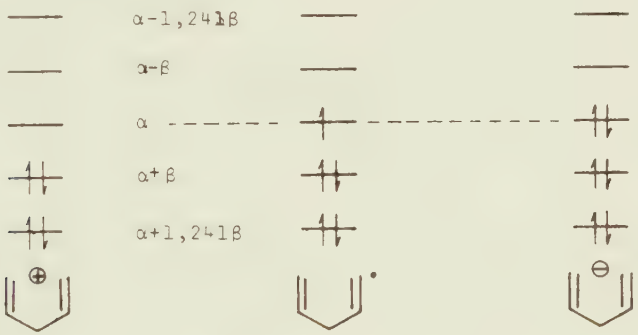
La réactivité est liée à la facilité de former le complexe π. Quant au complexe σ 1, si l'on fait abstraction de X, il est assez semblable au cation dérivé du pentadiène 2 :



Les différents niveaux d'énergie pour un système benzénique (6eπ) sont les suivants :



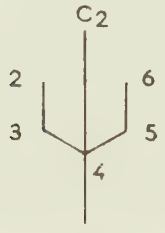
il n'y a pas d'orbitale non liante dont l'énergie serait α et la structure électronique correspond au remplissage des trois orbitales liantes (6eπ). Dans un système à cinq orbitales atomiques, il n'en est pas ainsi et l'on a cinq orbitales moléculaires non dégénérées, dont l'une est non liante et possède l'énergie α. Les structures électroniques correspondant à l'anion (6eπ),au radical (5eπ) et au cation pentadiènyle sont alors les suivantes :



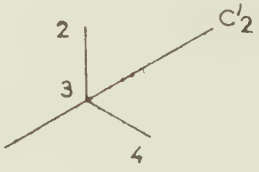
On voit que ces espèces chimiques diffèrent par le remplissage de l'orbitale non liante (ONL)[3]. Pour stabiliser l'un de ces intermédiaires, il faut que cette orbitale soit utilisée pour former une liaison et par suite qu'un groupement électron-donneur apporte des électrons dans une position où cette

orbitale non-liante corresponde à une densité électronique non nulle. Aussi est-il nécessaire de connaître la forme de l'ONL.

L'intermédiaire cationique a possède un axe de symétrie par rapport auquel l'ONL est symétrique ou antisymétrique. On peut donc se contenter de traiter le problème d'un système de trois atomes : a'



a



a'

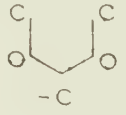
qui possède lui-même un axe C_2' par rapport auquel la solution doit être symétrique (S) ou antisymétrique (aS). Les coefficients doivent être tels que :

(S)	C_2	C_3	$C_4 = C_2$
(aS)	C_2	0	$C_4 = -C_2$.

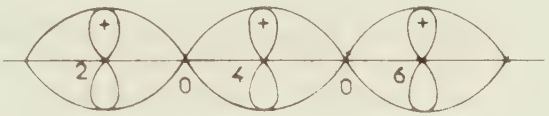
Soient C_i les coefficients qui indiquent la contribution de chaque orbitale atomique (χ_i) à l'ONL : pour un groupe pentadiényle, l'orbitale moléculaire (ψ) est de la forme :

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4 + C_5\chi_5$$

et on peut montrer que pour l'ONL, la somme des coefficients autour de chaque atome est nulle [4]. En effet, par le calcul on trouve : $C_1 = C_5 = 0{,}576$; $C_2 = C_4 = 0$; $C_3 = -0{,}576$. Appelons C le premier coefficient, si l'on place arbitrairement C sur le premier carbone, comme la somme des coefficients autour de chaque carbone doit être nulle, on doit avoir le schéma suivant :



D'après la condition de normalisation, on doit avoir $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 = 1$, soit $C^2 = 1/3$, or C^2 représente la densité électronique de l'orbitale ou sa forme autour de chaque atome de carbone. L'ONL doit donc avoir la forme suivante, sachant que les carbones 3 et 5 ont des coefficients nuls (nœuds) :

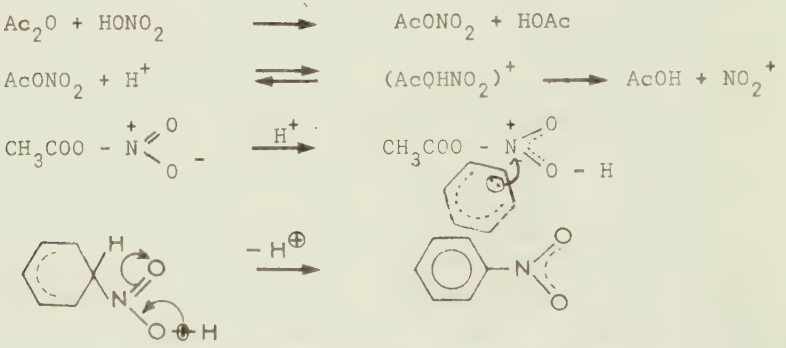


On voit que l'intermédiaire cationique porte des charges sur les carbones 2, 4 et 6 et que les carbones en 3 et 5 ont une charge nulle. Donc, pour qu'un substituant stabilise le cation, il faut qu'il y ait recouvrement d'une orbitale p du substituant sur les positions 2, 4 et 6. Il s'ensuit que des groupements électron-donneurs stabilisent un état intermédiaire positivement chargé si le carbone sp_3 sur lequel se produit la substitution, est *ortho ou para* par rapport à eux. En d'autres termes, de tels groupements orientent en *ortho ou para*.

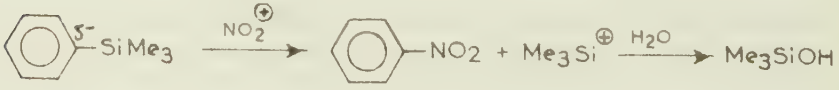
Inversement, des groupements électron-attracteurs, dans les positions 2, 4 ou 6 déstabilisent l'état de transition, mais l'affecteraient moins quand le carbone (sp_3) est *méta* par rapport au substituant. On dira que des groupements électron-attracteurs orientent de préférence la substitution en *méta*.

II - CAS DE LA NITRATION DES DERIVES AROMATIQUES DU SILICIUM. ESPECE CHIMIQUE NITRANTE.

Dans le cas de la nitration par HNO_3 en milieu anhydride acétique, on a démontré que l'agent nitrant était le cation NO_2^+ . Mais il se forme auparavant l'ion nitrate d'acétyle protoné : $(CH_3COOHNO_2)^+$ qui attaque le substrat aromatique [5, 6]. On pourrait envisager le processus réactionnel suivant :



Quelle que soit la nature exacte de l'espèce nitrante, si l'effet inductif (+I) prédomine, on aura une orientation *ortho et para* avec activation. Si l'effet (pπ-dπ) (-M) entre en jeu, on doit observer une désactivation et une orientation *méta* ; enfin, si une interaction hyperconjugative est prédominante, on revient à la première hypothèse avec nitration préférentielle en *ortho-para*. A la réaction de nitration se superpose la coupure de la liaison C-Si. En effet, l'atome Si étant bien moins électronégatif que le carbone, l'atome qui porte le substituant $SiMe_3$ se prête très bien à une attaque électrophile :



III - NITRATION DU PHENYLTRIMETHYLSILANE

La nitration du phényltriméthylsilane 1 a été opérée en milieu anhydride acétique [7]. Afin de savoir s'il était possible de réduire l'importance de la réaction de coupure en jouant sur la température, nous avons comparé les résultats obtenus à 0°C et à 25°C, qui sont rassemblés dans le tableau I.

- Tableau I -

Produits obtenus (%)	à 25°C	à 0°C
$C_6H_5SiMe_3$	2,9	11
$C_6H_5NO_2$	35,6	11
o-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	18	24
m-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	27	34
p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	16,5	20

Afin d'être sûr qu'une redistribution n'intervient pas et que le nitrobenzène ne se forme pas aux dépens d'un des composés nitrés, nous avons effectué une étude cinétique approximative de la réaction. Pour cela, nous avons effectué un prélèvement toutes les heures dans le mélange réactionnel. Les pourcentages des isomères obtenus ont été déterminés par une mesure des surfaces des pics correspondants en CPV. Il n'apparait de maximum pour aucun des produits.

De l'examen du tableau I, il apparait donc que les conditions optimales doivent simplement tenir compte de deux facteurs : le pourcentage de coupure, qui augmente avec la température, le temps nécessaire pour obtenir une quantité donnée d'isomères nitrés, qui évidemment varie en sens inverse. Nous nous sommes arrêtés à 0°C pour la température, et à 12 heures pour la durée de la nitration, de 0,16 mole (24 g) de phényltriméthylsilane.

Identification des isomères ORTHO, META, PARA **2 3 4**

Les trois isomères nitrés ont été identifiés par RMN après isolement en CPV préparative. Si l'isomère *para*, de par sa symétrie est facile à reconnaître (spectre AA'BB'), il n'en est pas de même des deux autres (spectres ABCD). Afin de réduire la complexité des spectres, en nous ramenant au type ABC, nous avons préparé le *para*-deutérophényltriméthylsilane **5** et refait la nitration sur ce produit. Les isomères mononitrés obtenus, ont été séparés par CPV préparative. Le chromatogramme est identique à celui obtenu pour le mélange des dérivés nitrés du phényltriméthylsilane. Les spectres de RMN des différents isomères mononitrés ont été enregistrés à 100 MHz aux laboratoires JEOLCO à RUEIL-MALMAISON. Les isomères notés **2 3 4** correspondent aux températures d'ébullition respectives sous 20 mm : 130°C, 143°C, 148°C. C'est aussi l'ordre d'élution en CPV.

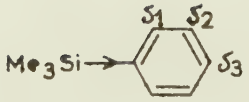
Le composé n°1 est le dérivé nitré en *ortho* **2** . En effet, il donne un spectre du type ABX. X est le proton H_3 qui sort à champ faible (489 Hz), parce qu'il est voisin du groupement NO_2. Le signal est unique, mais élargi par couplage avec le deutérium et avec H_5. Ce que confirme l'agrandissement à 100 MHz. Les protons H_A et H_B en 5 et 6 doivent être assez équivalents, ils forment la partie AB du spectre ABX où les couplages J_{BX} et J_{AX} sont très faibles et où J_{AB} est de l'ordre de 7,5 Hz. On peut attribuer au proton H_6 les deux pics centrés à 767 Hz qui ne présentent aucun couplage supplémentaire, le couplage *para* étant pratiquement nul. Le proton H_5 donne les deux pics centrés à 753 Hz qui sont élargis par couplage avec D et avec H_3 (fig.1).

Le composé n°2 est l'isomère nitré en *méta* **3** . En effet, le proton H_2 (fig. 2) donne un signal très fin à 493 Hz qui forme la partie X. Les couplages *méta et para* sont pratiquement nuls. Dans la partie AB, on attribue le doublet

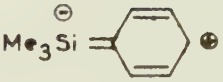
à 465 Hz au proton H_6 qui montre un léger couplage *méta* (≈ 1 Hz). Le doublet à 445 Hz correspond au proton H_5 en raison de la largeur des pics. Dans le spectre du produit non deutérié (fig. 2c) ce signal est un triplet présentant deux couplages *ortho* de l'ordre de 8 Hz.

On déduit facilement du spectre (fig. 3) que le composé n°3 est l'isomère nitré *para* **4** . En effet, nous observons un spectre AA'BB' qui, à 100 MHz, tend vers un spectre A_2X_2 symétrique.

Les résultats du tableau I montrent un effet d'orientation faible; cependant, la position *para* ayant un poids statistique plus faible, il semble qu'elle soit favorisée par rapport à la position *méta*. La quantité de produit *ortho* formée est surprenante en regard de l'encombrement stérique, d'autant que le *t*-butylbenzène est connu pour ne donner que le dérivé nitré en *para*. On serait donc en présence soit d'un effet inductif, soit d'une hyperconjugaison. Cependant, les réactivités des trois positions sont dans l'ordre *ortho*, *méta*, *para*, comme les nombres 12:17:20, et la position *méta* semble beaucoup trop réactive. D'autre part, SPEIER [7] a effectué une nitration compétitive du benzène et de C_6H_5-$SiMe_3$ et trouvé qu'il y a activation et,que si l'on prend la réactivité du benzène comme référence, on trouve pour les trois positions : 1,3:2,0:3,1. SPEIER opérait à -10°C et affirme que,dans ces conditions, la coupure de la liaison C-Si n'intervient pas et tout le nitrobenzène formé vient du benzène. Si l'on compare ces chiffres à ceux du toluène : 43:3:55, on constate que $SiMe_3$ active la position *méta* à peu près comme le fait CH_3, mais active beaucoup moins les positions *ortho*, ce qui est normal, que la position *para*. C'est tout à fait ce qu'on peut attendre de la superposition de l'effet (+I) et de l'effet (-M) ($p\pi$-$d\pi$) :



δ1 > δ2 > δ3
(+ I)



(-M)

L'effet d'orientation étant cependant faible, nous avons mis le groupe $SiMe_3$ en compétition avec un autre groupe de propriétés connues. Ceci nous a amenés à nitrer, dans les mêmes conditions, les *ortho, méta et para*-fluorophényltriméthylsilanes.

IV - NITRATION DES FLUOROPHENYLTRIMETHYLSILANES (o, m, p) **11 12 13**

Les différents isomères nitrés obtenus ont été séparés, comme dans le premier cas, par CPV préparative. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

- Tableau 2 -

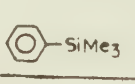
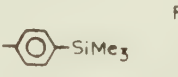
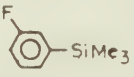
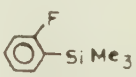
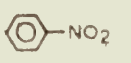
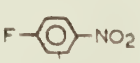
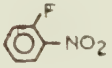
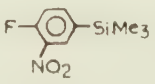
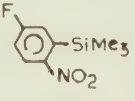
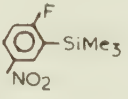
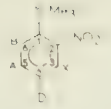
%				
Produit de départ	11	28	21	30
Produit de coupure	 11	 47	0	 19
dérivés nitrés *o*-	24			
m-	34			
p-	20	16	66	51
non identifiés	0	9	14	0

Fig.1



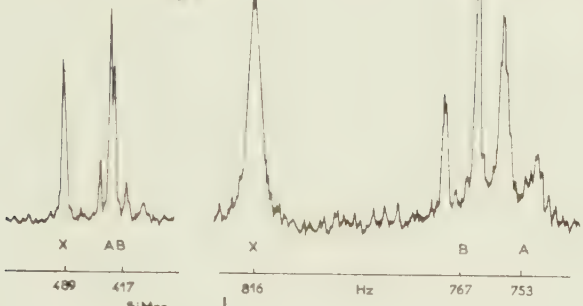
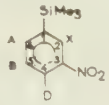


Fig.2



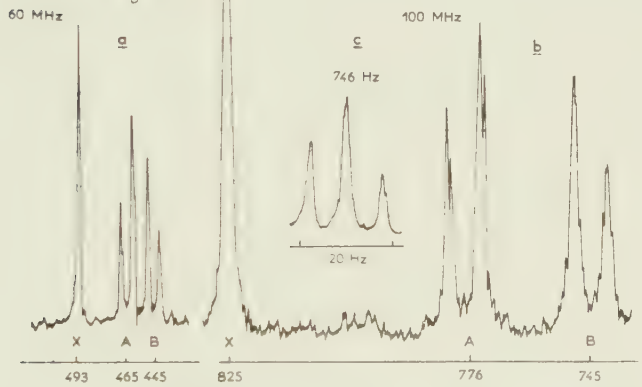
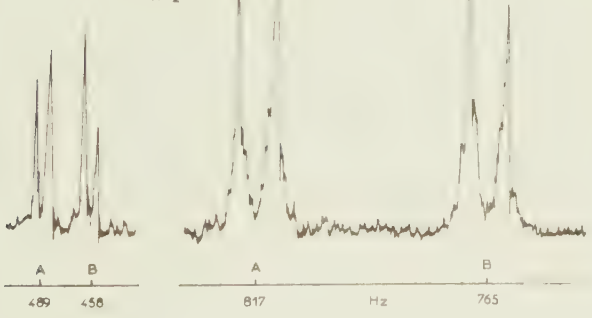
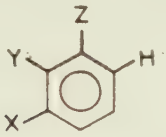


Fig.3



Identification des fluorophényltriméthylsilanes.

L'identification des produits de nitration a été faite par RMN. Le spectre est dans tous les cas du type ABMX (X=fluor), et nous nous sommes ramenés à un ABM par découplage hétéronucléaire du fluor. Nous avons fait appel aux règles de DIEHL et de SMITH [8,9] pour estimer quelques déplacements chimiques, et identifier le proton *ortho* par rapport à NO_2. Dans les dérivés du type :



où X, Y, Z sont des substituants

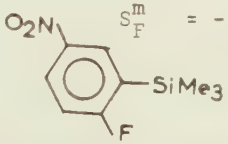
$$\delta_H = S_Z^o + S_Y^m + S_X^p$$

Pour NO_2 et F, nous avons d'après [8,9]

$S^o_{NO_2} = -0,95$ $\quad S^m_{NO_2} = -0,25$

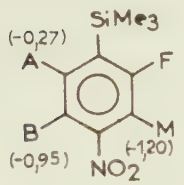
$S^o_F = -0,25$ $\quad S^m_F = -0,02$.

- *Identification de*

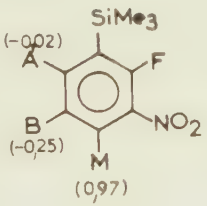


11

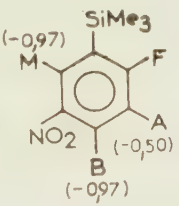
Le spectre RMN du produit obtenu est donné par la figure 4 et prend par découplage du fluor (H $\{F\}$) l'aspect de la figure 4' . Nous pouvons attendre les quatres composés suivants :



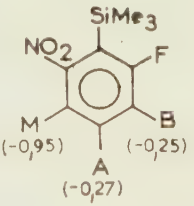
1



2



3

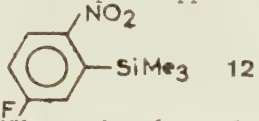


4

Il est possible de prévoir très approximativement les déplacements chimiques des différents protons dans chaque cas, en ne tenant compte que de F et NO_2. Le spectre du phényltriméthylsilane montre en effet que le groupe $SiMe_3$ provoque un déplacement relatif des protons peu important. Sur les formules ci-dessus, on a porté entre parenthèses,pour chaque proton, le déplacement chimique par rapport au benzène obtenu à l'aide des incréments S. Les résultats en 10^{-6} par rapport au TMS (benzène δ = 7,26) sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, avec dans la dernière colonne les valeurs expérimentales, dont nous examinerons,dans la partie analyse des spectres, comment elles ont été obtenues.

	1	2	3	4	exp.
A	7,53	7,28	7,76	7,51	7,18
B	8,21	7,51	8,23	7,53	8,30
M	8,46	8,23	8,23	8,21	8,34

Il n'y a que dans la structure 3 que deux protons peuvent avoir des déplacements chimiques voisins, et être situés du côté des champs faibles par rapport au troisième.

- *Identification de* 

12

Le spectre de RMN est donné par la figure 5 et après découplage du fluor par la figure 5' . Nous pouvons nous attendre aux quatre composés suivants et, comme dans le cas précédent, estimer les déplacements chimiques relatifs :

Fig. 4

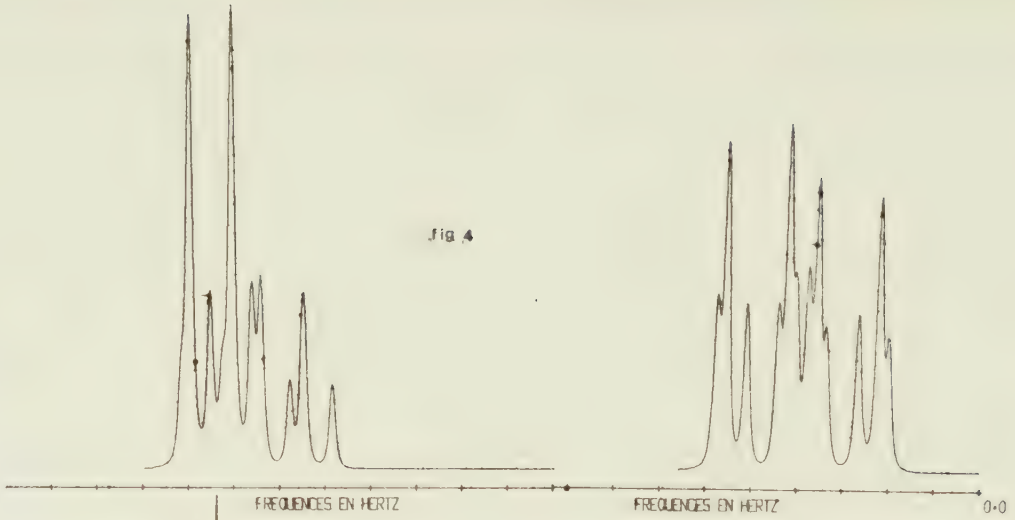
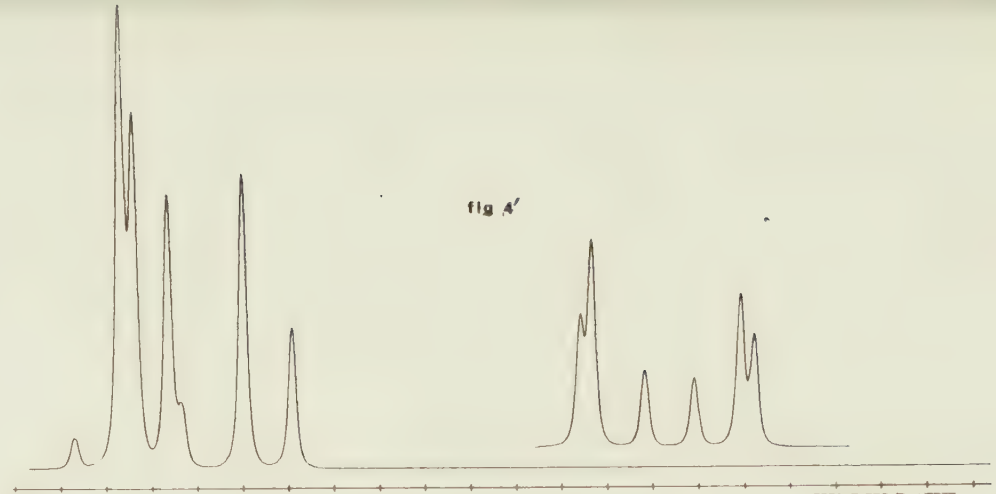
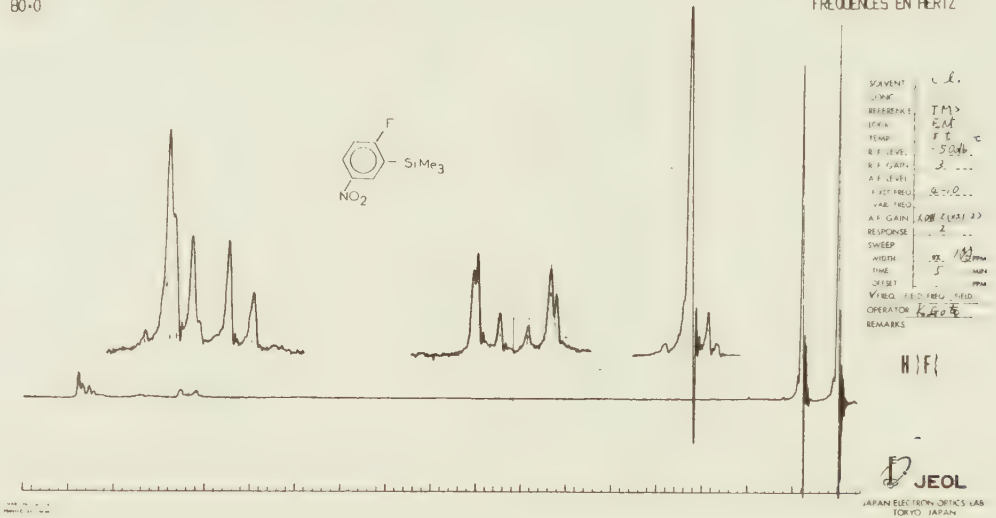

FREQUENCES EN HERTZ
FREQUENCES EN HERTZ
0·0
$SiMe_3$
NO_2
imp.
OFFSET
OPERATOR
REMARKS
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

fig 4'


80·0
FREQUENCES EN HERTZ


F
SiMe3
NO2
SOLVENT
REFERENCE
TEMP
RF LEVEL
RF GAIN
AF LEVEL
FIRST FREQ.
VAR. FREQ.
AF GAIN
RESPONSE
SWEEP
WIDTH
TIME
OFFSET
OPERATOR
REMARKS
HIFI
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

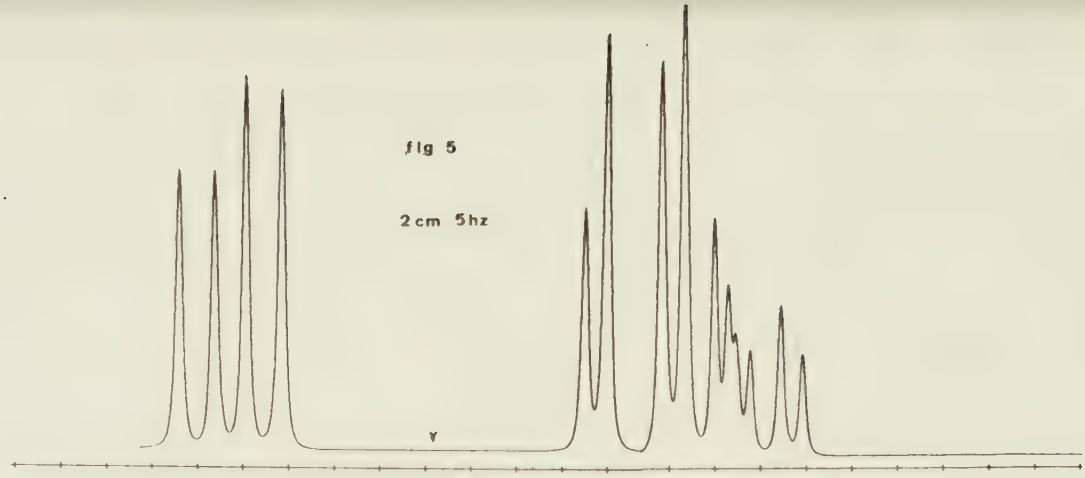
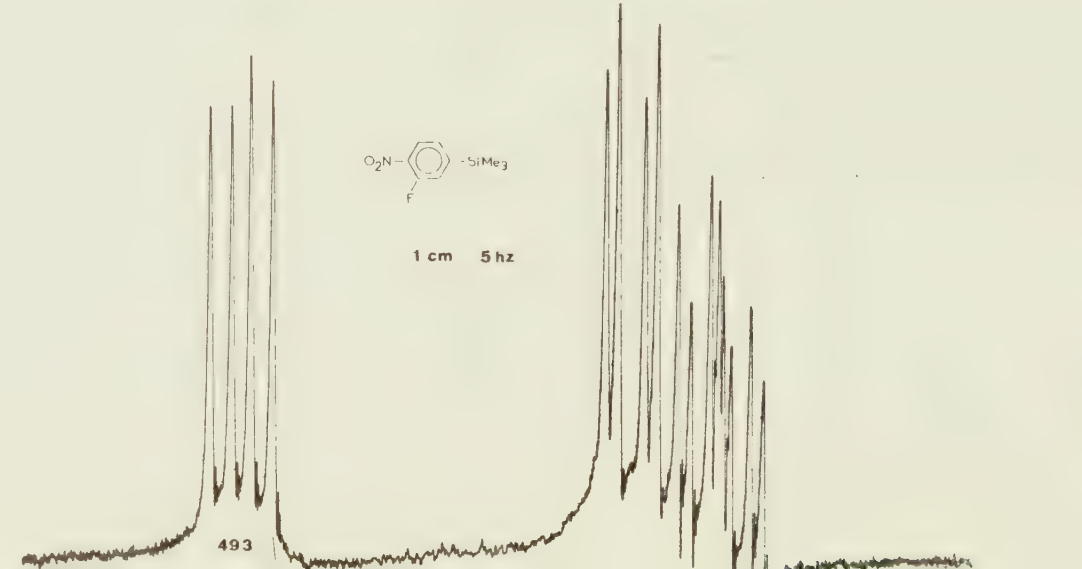


fig 5
2 cm 5hz


O2N
SiMe3
F
1 cm 5hz
493

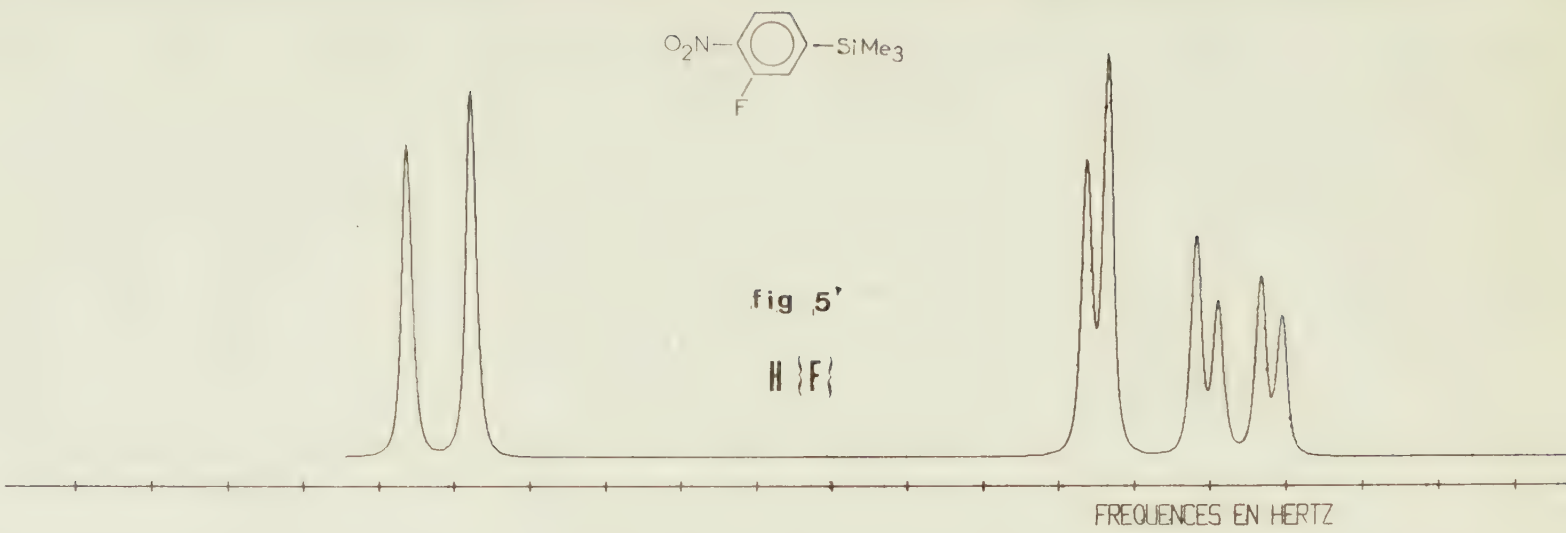
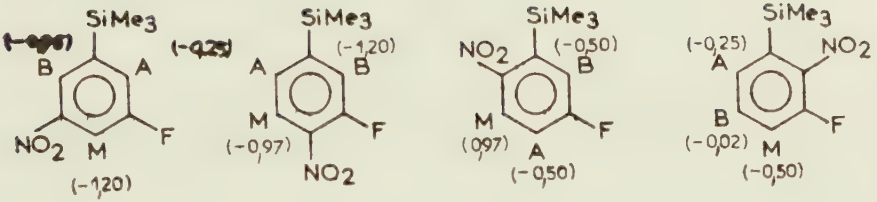


fig 5'

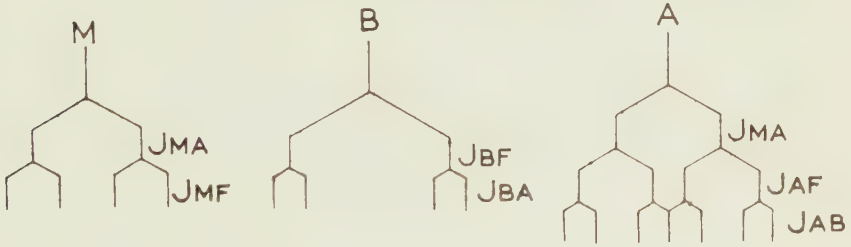
H {F}

s.o. 396
s.w. 250
1 çm: 5 hz



5 6 7 8

5 est facile à exclure. Le proton B montrerait uniquement un pic élargi par de très petites constantes de couplage J^{m}_{HH} et J^{p}_{HH}. La formule 8 est peu probable sur la base de considérations stériques et ne ferait pas apparaître de proton à champ faible (M serait aux environs de δ = 7,76). Dans 7 il y aurait deux couplages F-H *ortho* (J ≈7 Hz) à savoir J_{FB} et J_{FA}. Dans 6 il y aurait un seul couplage F-H *ortho* : J_{BF}. Sur le spectre découplé (fig.5'), il apparait trois grands couplages, mais on ne sait pas s'il s'agit de couplages F-H ou de couplages H-H. En particulier, dans la partie à champ faible du spectre qui correspond à un proton, on ne sait pas lequel des deux couplages est un couplage F-H. Supposons que la formule 7 soit correcte. Au premier ordre, on devrait s'attendre au spectre suivant :

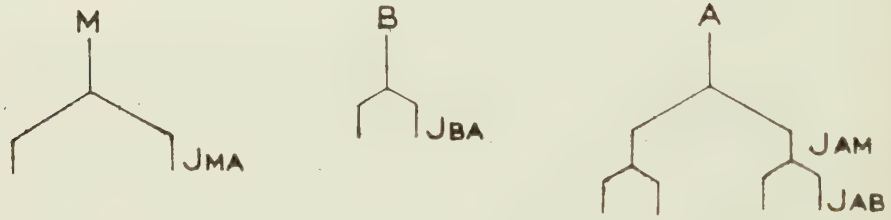


Une analyse sommaire du spectre de la figure 5 donne :

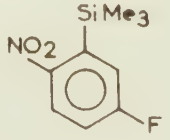
J_{MF} = 4,75 Hz J_{BA} = 2,75 Hz J_{AF} = 7,25 Hz

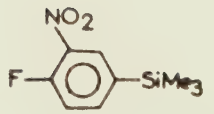
J_{MA} = 8,75 Hz J_{BF} = 8,75 Hz.

Après découplage du fluor, il ne subsiste que des couplages H-H et le spectre de la figure 5' peut s'interpréter ainsi :

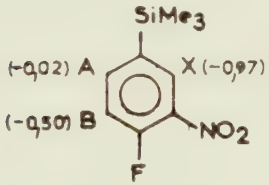


et on mesure J_{MA} = 8,75 Hz et J_{AB} = 2,75 Hz. Il a donc disparu trois couplages de 4,75, 7,25 et 8,75 Hz que l'on peut attribuer soit à une constante de couplage J_{FH} *méta* (4,75) et à deux J_{FH} *ortho* (7,25 et 8,75), soit à deux constantes de couplage J_{FH} *méta* (4,75 et 7,25) et une constante J_{FH} *ortho* (8,75). Dans le premier cas, la formule serait celle supposée précédemment (7) La deuxième hypothèse est à rejeter car, si on fixe $SiMe_3$ et F en *méta* sur le noyau aromatique, il est impossible d'obtenir deux constantes de couplage J_{FH} *méta*. La seule formule possible pour le dérivé nitré du métafluorophényltriméthylsilane est donc bien :

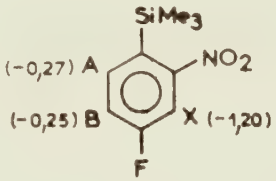


-*Identification de*  13 .

Ce composé donne un spectre ABXY (Y=F) qui est donné par la figure 6 . On peut voir que le proton A qui sort à champ fort δ = 432 Hz = 7,2 ppm présente deux grands couplages, dont l'un au moins est un couplage F-H. On doit donc avoir l'enchainement - C = C - C = . Il n'y a que deux isomères possibles : 9 et 10.



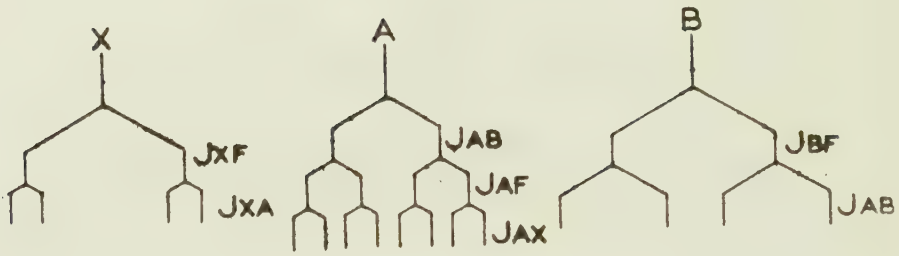
9



10

Dans 10, les déplacements chimiques prévus par les règles de DIEHL et SMITH donnent 7,26 + 1,20 = 8,46 ppm pour le proton *ortho* par rapport à NO_2 et *ortho* par rapport à F. Le proton situé à champ faible présenterait un couplage *ortho* F-H supérieur ou égal à 7,5 Hz.

Dans 9, X est *ortho* par rapport à $-NO_2$ et *méta* par rapport à F. Il doit donc apparaître à 7,26 + 0,97 = 8,23 ppm. Il doit en outre présenter un couplage F-H plus faible *(méta)*. On mesure δ_X = 8,05 10^{-6}. Prenons comme support la formule 9, mais la structure 10 donne exactement le même type de spectre. Au premier ordre, et en supposant les couplages J_{HH}^{para} nuls, l'aspect du spectre peut être prévu comme suit :



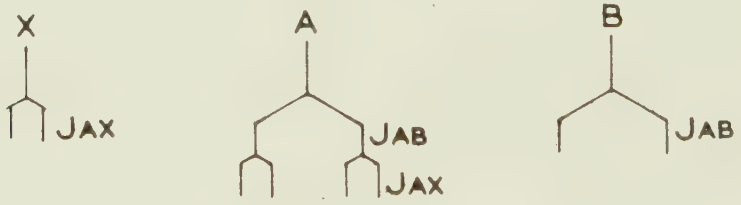
On peut, avec une très bonne approximation, mesurer directement les constantes J sur le spectre de la figure 6 , et on obtient les valeurs suivantes :

J_{AX} = 1,75 Hz J_{AF} = 4,5 Hz J_{AB} = 8,5 Hz

J_{XF} = 8 Hz J_{AX} = 1,75 Hz J_{BF} = 10 Hz

J_{AB} = 8,5 Hz.

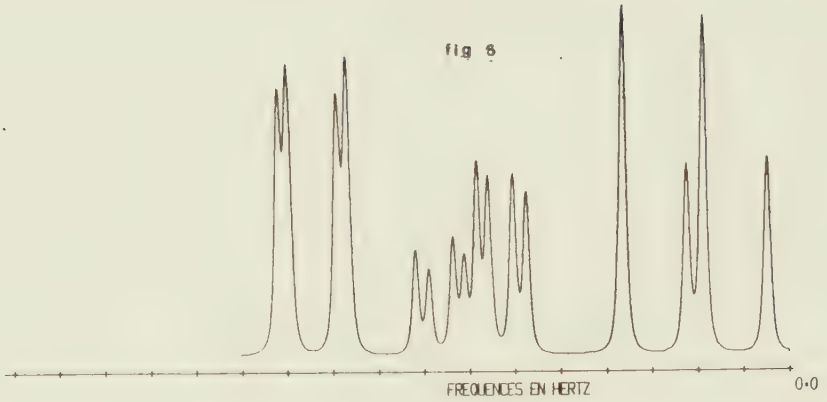
Après irradiation du fluor, il ne subsiste que les couplages proton-proton :

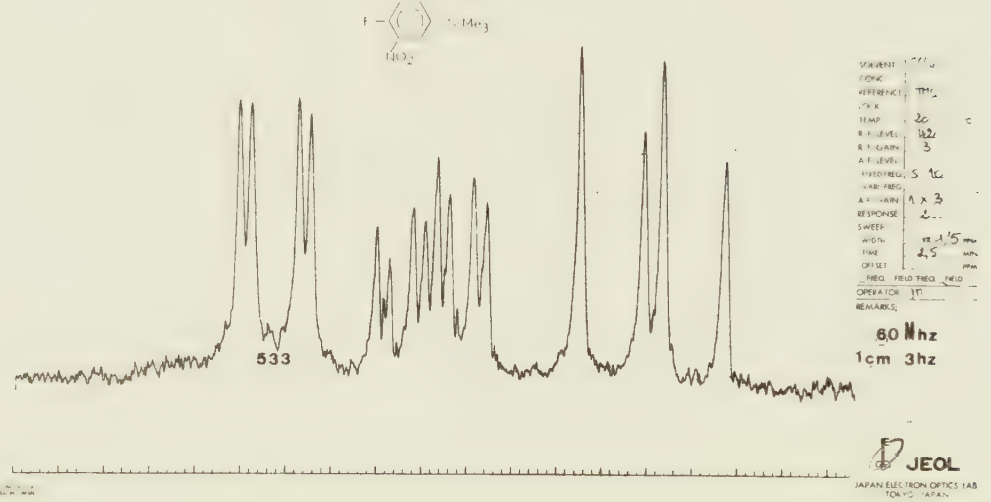


On mesure sur la figure 6' : J_{AX} = 1,75 Hz J_{AB} = 8,5 Hz.
Les couplages de 8 Hz, 4,5 Hz et 10 Hz sont donc bien des couplages fluor que l'on peut attribuer de deux façons :

8 Hz = J^{o}_{FH} 4,5 Hz = J^{m}_{FH} 10 Hz = J^{o}_{FH}

fig 6


FREQUENCES EN HERTZ
0·0


533
60 Mhz
1cm 3hz
JEOL
JAPAN ELECTRON OPTICS LAB
TOKYO JAPAN

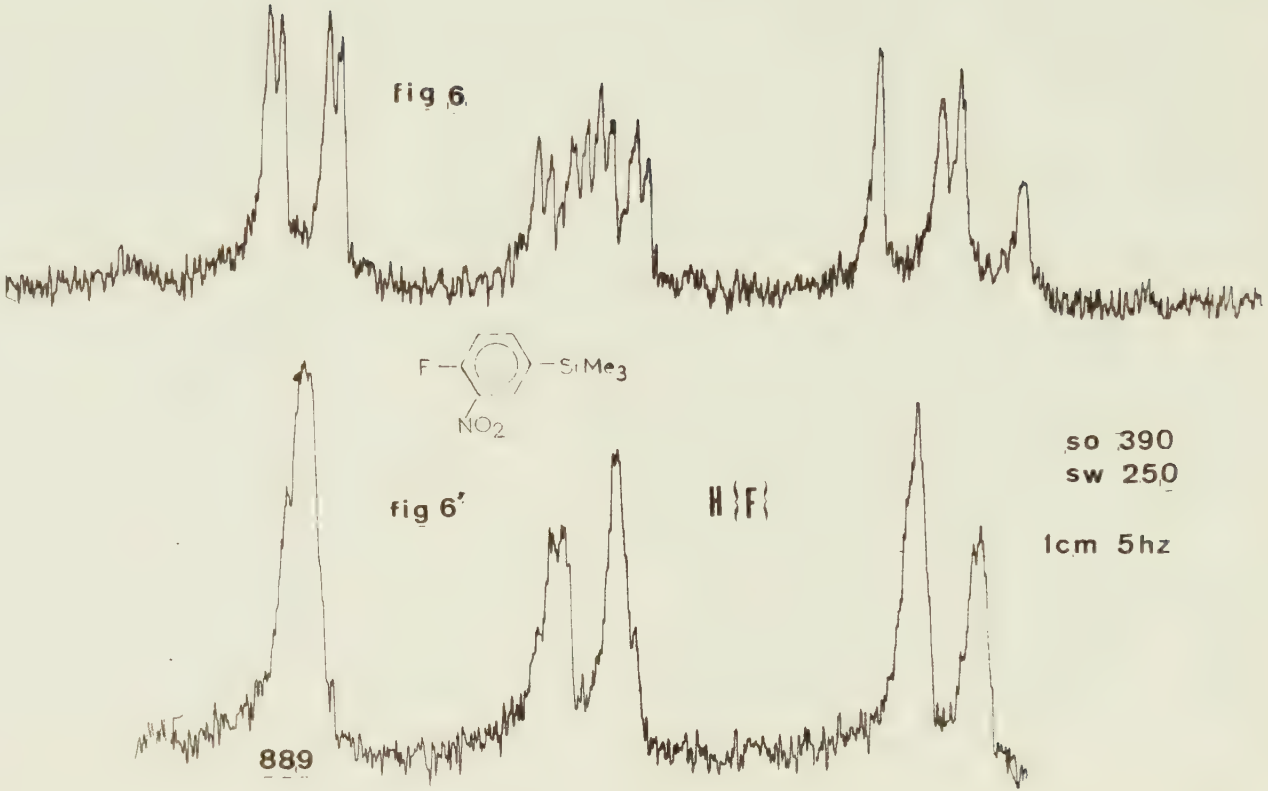
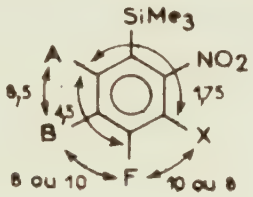


fig 6
F
SiMe3
NO2
fig 6'
H{F}
so 390
sw 250
1cm 5hz
889

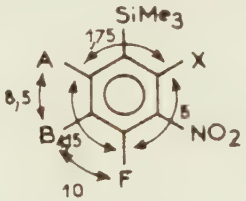
ce qui correspondrait à la formule 10 :



Or, dans cette formule, NO_2 est *méta* par rapport à F ce qui serait assez surprenant. De plus, la constante de 1,75 Hz se trouve être un couplage *para* H-H: $J^p_{HH} = J^p_{AX} = 1,75$ Hz, cette valeur parait très élevée. Enfin, X sortirait à 8,46 ppm. Or, on mesure 8,05 ppm. On peut aussi supposer :

8 Hz = J^m_{HF} 4,5 Hz = J^m_{HF} 10 Hz = J^o_{HF}

ce qui correspond à la formule 9:



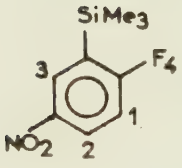
Les déplacements chimiques calculés sont alors :

$\delta_A = 7,28$ $\delta_B = 7,76$ $\delta_X = 8,23$

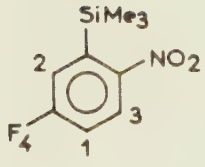
et on doit observer trois signaux nettement distincts, séparés de 0,55 en accord avec le spectre :

$\delta_A = 0,504$ $\delta_B = 0$ arbitraire $\delta_X = 0,843$.

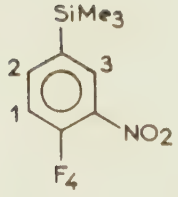
L'analyse des spectres des différents produits examinés dans ce chapître peut être précisée en utilisant un programme de calcul permettant l'ajustement des paramètres, puis la simulation des spectres. La coïncidence entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés des produits nitrés, fluorés ou non est illustrée dans l'annexe. Les paramètres correspondants sont rassemblés ci-dessous. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (dans cette échelle le benzène sort à 7,26 ppm).



(Hz)		(ppm)
W_1 = 429,0		δ_1 = 7,15
W_2 = 496,5		δ_2 = 8,27
W_3 = 498,8		δ_3 = 8,32
J_{12} = 9,49	J_{23} = 3,190	
J_{13} = 0,45	J_{24} = 4,660	
J_{14} = 6,76	J_{34} = 4,51	

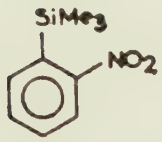


(Hz)		(ppm)
W_1 = 430,2		δ_1 = 7,17
W_2 = 441,0		δ_2 = 7,35
W_3 = 493,0		δ_3 = 8,225
J_{12} = 2,83	J_{23} = 0,0	
J_{13} = 8,50	J_{24} = 8,1	
J_{14} = 6,75	J_{34} = 4,65	



(Hz)		(ppm)
W_1 = 433,28		δ_1 = 7,22
W_2 = 490,5		δ_2 = 8,17
W_3 = 533,33		δ_3 = 8,89
J_{12} = 8,25	J_{23} = 1,710	
J_{13} = 0,0	J_{24} = 4,730	
J_{14} =10,85	J_{34} = 7,80	

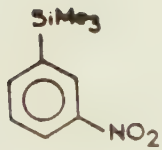
*



W_1 = 849,3 W_3 = 799,0
W_2 = 814,0 W_4 = 789,4

J_{12} = 0,5 J_{23} = 1,6
J_{13} = 7,95 J_{24} = 7,30
J_{14} = 1,35 J_{34} = 8,0

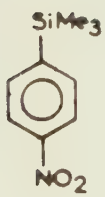
*



W_1 = 746,5 W_3 = 811,3
W_2 = 777,7 W_4 = 827,3

J_{12} = 7,3 J_{23} = 1,2
J_{13} = 7,7 J_{24} = 1,2
J_{14} = 0,5 J_{34} = 2,5

*



$W_1 = W_2$ = 810,75 $W_3 = W_4$ = 764,5

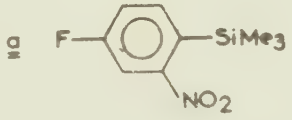
J_{12} = 1,9 J_{23} = 8,7
J_{13} = 0,35 J_{24} = 0,35
J_{14} = 8,70 J_{34} = 2,1

* Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont donnés en Hz , à 100 MHz .

CONCLUSION.

F est un substituant qui oriente faiblement. En général, à partir du fluorobenzène on obtient les trois isomères substitués.

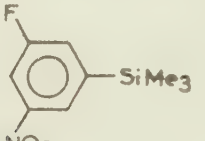
Si le groupe $SiMe_3$ interagissait fortement par effet inductif, on obtiendrait, à partir du dérivé para-fluoré, le composé suivant :



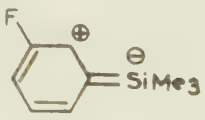
a

ce que nous n'obtenons pas, mais ceci est peut-être dû partiellement à un effet stérique provenant de $SiMe_3$.

L'isomère b n'est pas obtenu à partir du composé *méta*, ce qui indique que des structures telles que c :



b



c

qui orienteraient en *méta* sont absentes et en tous cas peu importantes.

A partir du composé *méta*, l'effet *para*-orienteur du substituant F l'emporte nettement, et ceci malgré l'encombrement stérique dû au groupe $SiMe_3$. Il faut noter, dans ce cas, la stabilisation considérable de la liaison C-Si. On n'observe pas du tout de produit de coupure. Cela provient sans doute d'un

effet (+M) dû au fluor. Enfin, à partir du dérivé *ortho*, c'est encore le fluor qui impose son orientation et NO_2 va en *méta* du groupe $SiMe_3$.

En conclusion, l'effet d'orientation du groupe $SiMe_3$ semble s'exercer vers les positions *ortho et para*, mais il est vraiment trop faible pour en tirer des conclusions définitives, surtout que l'orientation a lieu au niveau du complexe σ et que dans cet état, l'interaction noyau-hétéroatome peut être très différente de ce qu'elle est dans la molécule initiale, nous nous sommes donc tournés vers des méthodes spectroscopiques.

REFERENCES.

(1) J.C.MAIRE, F.HEMMERT, Bul.Soc.Chim., 1963, 2785.

(2) J.C.MAIRE, J.Organometal.Chem., 1967, 10, 369.

(3) H.DUEWELL,J.Chem.Ed., 1966, 43, 369.

(4) A.STREITWIESER, Jr., J.Wiley, Inc., N.Y., p.51.

(5) G.A.OLAH; S.T.KUNH, S.H.FLOOD, J.C.EVANS, J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 3687.

(6) F.G.BORDWELL, W.GARBISH, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 1959, 82, 3588.

(7) J.L.SPEIER, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2930.

(8) G.W.SMITH, J.Molec.Phys., 1964, 12, 146.

(9) P.DIEHL, Helvetica Chim.Acta, 1961, 94-95, 829.

B - ETUDE SPECTROSCOPIQUE.

I- RMN PROTONIQUE

II- RMN D'HETERONOYAUX

III- SPECTROMETRIE DE MASSE

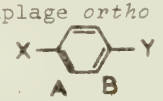
IV- RESONANCE QUADRIPOLAIRE

V- EFFET FARADAY

VI- SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE.

I-1 ETUDE DE DERIVES PARASUBSTITUES

a) Etude des constantes de couplage J ortho.

La RMN fournit des renseignements très intéressants sur les dérivés *para*-substitués du phényltriméthylsilane. D'après COX [1], la constante de couplage *ortho* J_{AB} dans les benzènes *para*-disubstitués du type  varie linéairement avec la somme des électronégativités E_X et E_Y des substituants X et Y.

Suivant l'interprétation de COX, ces composés doivent être classés en deux catégories :

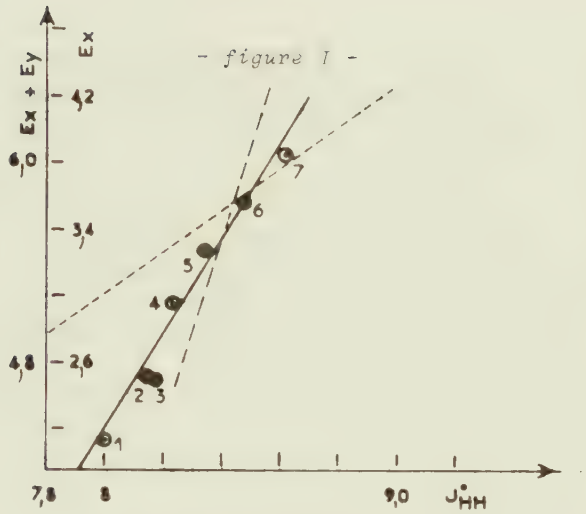
1- Si X et Y sont tous deux donneurs d'électrons : 8,2 Hz $< J_{AB} <$ 8,7 Hz (ligne en tiretée sur la figure 1).

2- Si un substituant au moins est électron-accepteur : 7,8 Hz $< J_{AB} <$ 9,1 Hz (ligne pointillée sur la figure 1).

Dans les deux cas, il y a une relation linéaire entre J_{AB} et la somme E_X+E_Y, mais dans le premier, la pente de la droite $E_X+E_Y = f(J_{AB})$ est nettement plus importante.

Nous avons étudié les composés où Y = $SiMe_3$ et X = D, Me, Et, Me_3Si, NH_2, MeO, NO_2, F. Nos résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Composés		E_X	J_{AB} Hz	Somme des E_X	E_{SiMe_3}
1 *p*-D-C_6H_4-$SiMe_3$	**5**	2,1	8	3,9	1,80
2 *p*-Me-C_6H_4-$SiMe_3$	**33**	2,5	8,15	4,6	2,10
3 *p*-Et-C_6H_4-$SiMe_3$	**35**	2,5	8,17	4,65	2,15
4 *p*-NH_2-C_6H_4-$SiMe_3$	**16**	2,95	8,25	5,1	2,15
5 *p*-MeO-C_6H_4-$SiMe_3$	**34**	3,31	8,36	5,5	2,19
6 *p*-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	**4**	3,7	8,4	5,9	2,20
7 *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$	**10**	4	8,63	(6,25) 6,8	(2,25) 2,8



- *figure I* -

Si nous portons notre attention sur le composé 1, on s'aperçoit que la valeur observée pour J_{AB} = 8 Hz est en dessous de la limite inférieure requise par la première catégorie. Donc, $SiMe_3$ devrait être considéré comme électron-attracteur. Cependant, la pente de la droite représentant nos résultats (ligne continue) est en complète opposition avec cette idée, ce qui n'est pas surprenant, compte tenu de la présence sur l'atome de silicium de trois groupes méthyles donneurs d'électrons. En fait, le déplacement d'électrons dans le sens $C_\pi \longrightarrow Si_d$ et l'effet inductif électron-donneur s'équilibrent.

Les résultats de COX [1] ont été alors utilisés pour estimer l'électronégativité du groupe $SiMe_3$. Nous avons utilisé la ligne tiretée pour les composés 1 à 5 et 7, et la ligne pointillée pour le composé 6, puisque dans ce cas, un des substituants (NO_2) est électron-attracteur, conjointement avec nos valeurs expérimentales de J_{AB} pour obtenir la somme $(E_X+E_{SiMe_3})$, et en déduire E_{SiMe_3}. Les valeurs obtenues figurent dans la troisième colonne du tableau précédent. La première de ces

valeurs est discutable, car l'électronégativité utilisée pour le calcul est celle de H. Même si l'effet électronique de D est le même que celui de H [2], d'autres effets peuvent intervenir pour perturber la constante de couplage J_{AB}, et nous devons considérer la valeur obtenue pour l'électronégativité de $SiMe_3$ comme trop petite. Les cinq suivantes donnent une valeur moyenne : $E_{SiMe_3} = 2,16 \pm 0,1$. La dernière qui correspond à X = F est manifestement trop grande (2,8). Mais dans de tels systèmes, des études antérieures ont montré que le fluor doit être considéré comme un donneur d'électrons par résonance comme relativement fort [3, 4], et de ce fait $SiMe_3$ est obligé de se comporter comme un accepteur. Mais alors, dans le cas du composé 7, on doit utiliser la droite tiretée (deuxième catégorie) pour obtenir E_{SiMe_3}. On obtient, en effet, la valeur 2,25 en parfait accord avec les autres.

De plus, des calculs théoriques non publiés [5], utilisant la méthode des "itérations tournantes", basée sur les électronégativités des atomes libres et, sur la formule de PAULING [6], nous ont amenés à une électronégativité calculée de 2,25 pour le groupe $SiMe_3$ lié à un cycle aromatique.

Nous avons également préparé le *para*-bis-triméthylsilylbenzène **30** (X = Y = $SiMe_3$). En raison de la symétrie de la molécule, on doit mesurer J_{AB} sur le spectre des satellites ^{13}C. On obtient alors, J_{AB} = 8,17 Hz, et en opérant comme précédemment, et en se plaçant dans le cas 1- on obtient E_{SiMe_3} = 2,15, en accord avec les valeurs précédentes.

L'interaction spin-spin entre protons adjacents sur un noyau aromatique procède principalement par l'intermédiaire des électrons σ et π [7]. En introduisant un substituant sur le cycle, on perturbe la symétrie et les énergies des orbitales moléculaires, de sorte que la répartition des électrons σ est modifiée par effet inductif, et la délocalisation des électrons π

par la variation des indices de liaison et la densité électronique. De ce fait, la constante de couplage J_{AB} peut être décrite en fonction de deux paramètres : le degré de délocalisation des électrons π et l'électronégativité des substituants portés par le cycle. L'influence de la nature du substituant X sur J_{AB} peut donc s'expliquer par un effet inductif mesuré par E_X. L'accord entre les valeurs calculées et mesurées de E_{SiMe_3}, bien que peut-être fortuit, est en faveur de cette idée. Mais, quand X = F, pour rendre compte de la valeur trouvée pour J_{AB}, il faut admettre que $SiMe_3$ est accepteur d'électrons. Ceci n'est possible que par une participation notable des orbitales 3*d* de l'atome de silicium.

En conclusion, l'interaction entre le groupe $SiMe_3$ et un noyau aromatique auquel il est lié est principalement inductive. Mais, quand un substituant fortement donneur d'électrons par résonance est introduit en position *para*, le silicium utilise ses orbitales 3*d* pour former une liaison (pπ-dπ) avec le noyau phényle.

REFERENCES.

(1) P.F.COX, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 380.

(2) E.R.THORNTON, Ann.Rev.Phys.Chem., 1966, 17, 349.

(3) J.C.MAIRE, J.Organometal.Chem., 1967, 9, 271.

(4) J.C.MAIRE, J.M.ANGELELLI, Bull.Soc.Chim.France, 1969, 1311 et 1861.

(5) J.MARROT, Travaux non publiés.

(6) L.PAULING, J.Phys.Chem., 1952, 56, 361.

(7) H.H.McCONNELL, J.Mol.Spectrosc., 1957, 1, 11.

b) Etude des constantes de couplage $J^{13}C-H$.

A- Dérivés aromatiques.

Les constantes de couplage $J^{13}C-H$ sont en général reliées à l'hybridation du carbone et à la polarité de la liaison C-H. Ceci a été mis en évidence en étudiant les relations existant entre $J^{13}C-H$ et respectivement les angles de valence [1], les longueurs de liaison [1] et l'électronégativité des substituants [2].

Les effets des substituants sur la réactivité des substrats aromatiques proviennent de ce qu'ils modifient la structure électronique de la molécule. On s'attend donc, à ce que toute mesure physique faisant intervenir la distribution électronique dans ces systèmes reflète les modifications apportées par les substituants.

Puisque les constantes de couplage ($J^{13}C-H$) et les constantes de réactivité (σ) du type HAMMETT sont fonctions de la distribution électronique, il est naturel de se demander si ces constantes sont reliées l'une à l'autre.

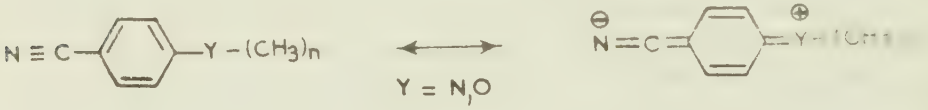
C'est ainsi que YODER et coll.[3] ont montré, en étudiant les composés du type p-X-C_6H_4-CH_3 et p-X-C_6H_4-$Y(CH_3)_n$ avec Y = C, N, O, que le caractère s de la liaison C-H du groupe méthyle peut être reliée par le modèle d'hybridation isovalent de BENT [4] à l'électronégativité de Y : en effet, plus l'électronégativité de Y est grande et plus le caractère s de cette liaison augmente. $J^{13}C-H$ étant reliée à la quantité de caractère s, sera donc liée à l'électronégativité de Y. C'est ainsi que pour des solutions diluées dans CCl_4, on a trouvé (des $J^{13}C-H$ qui varient dans l'ordre suivant :

$$C_6H_5\text{-tBu} < C_6H_5\text{-NMe} < C_6H_5\text{-OMe}.$$

D'autre part, on sait que les $J^{13}C-H$ et les déplacements chimiques δ^1H sont directement proportionnels aux paramètres de réactivité σ des substituants [5] : ce résultat

peut être généralisé en utilisant le modèle de BENT : la présence d'un substituant donneur (σ négatif) va diminuer l'électronégativité du système aromatique auquel le groupe méthyle est lié directement ou non ; il s'ensuivra une diminution du caractère *s* de la liaison C-H, de même qu'une diminution de la charge nucléaire du carbone dans le groupe méthyle, et une plus petite valeur de la constante de couplage $J^{13}C\text{-}H$ par rapport au dérivé non substitué.

Dans le cas des substituants électron-attracteurs comme CN, NO_2, des structures du type :



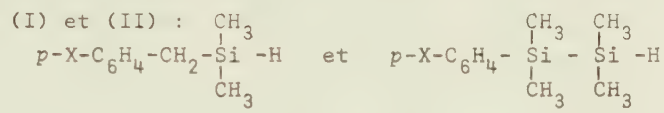
ne sont pas négligeables ; il y a interaction entre les doublets libres de N ou O avec la triple liaison de CN. Ceci augmentera considérablement le caractère *s* (c'est-à-dire l'hybridation sp_2) de Y et par suite augmentera $J^{13}C\text{-}H$. Cet effet est évidemment absent dans les toluènes et *t*-butylbenzènes.

La comparaison entre les pentes des droites $J^{13}CH=f(\sigma)$ permet de voir quelle série transmet le mieux les effets des substituants. Les pentes obtenues se classent dans l'ordre suivant :

$$p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 > p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2 > p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3 > p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}C(CH_3)_3$$

C'est donc dans les toluènes que la transmission se fait le mieux et dans les *t*-butylbenzènes qu'elle se fait le moins bien. Dans le cas des toluènes, le groupe CH_3 est le plus proche à la fois du noyau phényle et du substituant X que dans les autres séries, ce qui explique la pente particulièrement forte. L'ordre observé

(N >O >C) pour les pentes est expliqué par la possibilité de conjugaison plus ou moins importante des doublets libres de N et de O avec les électrons π du système aromatique. Ce point de vue n'est pas universellement partagé. Récemment, CARTLEDGE et coll.[6], en étudiant les constantes de couplage $J^{29}Si\text{-}H$ en fonction des paramètres de réactivité σ de X, de dérivés des types (I) et (II) :



n'ont pu apporter de conclusions définitives sur l'interaction de l'atome de silicium avec le cycle aromatique permettant une transmission effective des effets des substituants. Ils obtenaient les pentes ρ et coefficients de corrélation r, suivants :

Constantes de couplage	ρ	r
$J^{29}Si\text{-}H$ dans (I)	4,4 ± 0,2	0,978
$J^{29}Si\text{-}H$ dans (II)	4,0 ± 0,3	0,967

Les valeurs de ρ obtenues montrent qu'il n'y a aucun changement quand on remplace le carbone adjacent au cycle aromatique par un atome de silicium.

B- Dérivés aromatiques du Silicium.

Les résultats précédents étant contradictoires, nous avons réexaminés les dérivés du type $p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$. Nous avons ainsi établi une relation entre les constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ des protons des groupes méthyles dans $SiMe_3$ et $SnMe_3$[7] avec les constantes σ de HAMMETT [8]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

- *Tableau I* -

X	σ^*	M = Si $J^{13}C\text{-}H$ (Hz)	M = Sn $J^{13}C\text{-}H$ (Hz)
NO_2	0,778	120,05	-
Br	0,232	119,0	127,8
Cl	0,227	119,80	127,5
H	0	119,30	128,25
Me	-0,17	119,3	129,0
OMe	-0,268	119,4	129,0
NH_2	-0,660	119,45	-

Les valeurs sont données avec une approximation de $\pm$ 0,4 Hz.

Les substituants X examinés donnent dans les deux cas, un intervalle d'environ 1,2 Hz pour les constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ et des corrélations linéaires grossières avec les constantes σ de HAMMETT, sauf pour X = NO_2.

D'après YODER et coll.[3], si $J^{13}C\text{-}H$ est linéairement reliée à la constante σ du substituant, la pente de telles droites doit mettre en évidence l'aptitude de Y à transmettre l'effet électronique de X.

Nous espérions, par suite, que cette étude prouverait l'interaction de Y avec le système aromatique. Sur la base de la taille relative des atomes de Si et Sn, on attend une interaction plus étroite dans le cas du silicium. Malheureusement, les pentes des droites :

$$J^{13}C\text{-}H = -0,33\ \sigma + 119,24 \text{ pour M = Si}$$
$$J^{13}C\text{-}H = -2,58\ \sigma + 128,25 \text{ pour M = Sn}$$

ne permettent pas de comparaison avec les résultats précédemment obtenus, et nous ne pouvons pas tirer de conclusions définitives sur le recouvrement entre les orbitales *d* et le système π du noyau phényle.

Par ailleurs, nous avons trouvé une pente négative pour les dérivés du silicium (en solution dans CCl_4), pour la droite $J^{13}C\text{-}H=f(\sigma)$. Or récemment, FREEBURGER et SPIALTER [9] ont décrit des recherches sur des composés analogues aux nôtres, mais ils les ont étudiés dans le dichlorométhane. Ils affirment observer une pente positive, en accord avec les résultats précédemment obtenus par YODER et coll.[3], sur les *t*-butylbenzènes, toluènes, anilines et anisoles.

Nous avons donc repris nos expériences et les leurs, ce qui nous a permis de confirmer les résultats obtenus dans les deux cas.

Le tableau 2 et la figure 1 représentent nos résultats (J) pour des solutions à 50% dans CCl_4 et à 50% dans CH_2Cl_2, ainsi que les valeurs (J') obtenues par FREEBURGER et SPIALTER pour des solutions à 50% dans CH_2Cl_2 et la différence Δ entre les deux séries de valeurs.

Il est clair que, sauf une différence systématique due aux calibrations des échelles des spectromètres, les mesures dans CH_2Cl_2 sont en très bon accord avec celles de FREEBURGER et SPIALTER, à $\pm$ 0,15 Hz près ; mais il ressort également du tableau 2 et de la figure 1 que la pente de la droite $J^{13}C\text{-}H=f(\sigma)$ pour des solutions dans CCl_4, bien que faible est négative. Le traitement mathématique des résultats donne pour les trois séries de valeurs, les pentes suivantes :

CCl_4 : -0,45(0,88) CH_2Cl_2 [9] : +2,89(0,92) CH_2Cl_2*: 1,64(0,90).

Les coefficients de corrélation (entre parenthèses) sont assez petits et ceci est dû au nombre relativement faible de données.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le solvant joue un rôle important, plus important même que la nature du substituant. Cet effet de solvant est double.

* Ce travail.

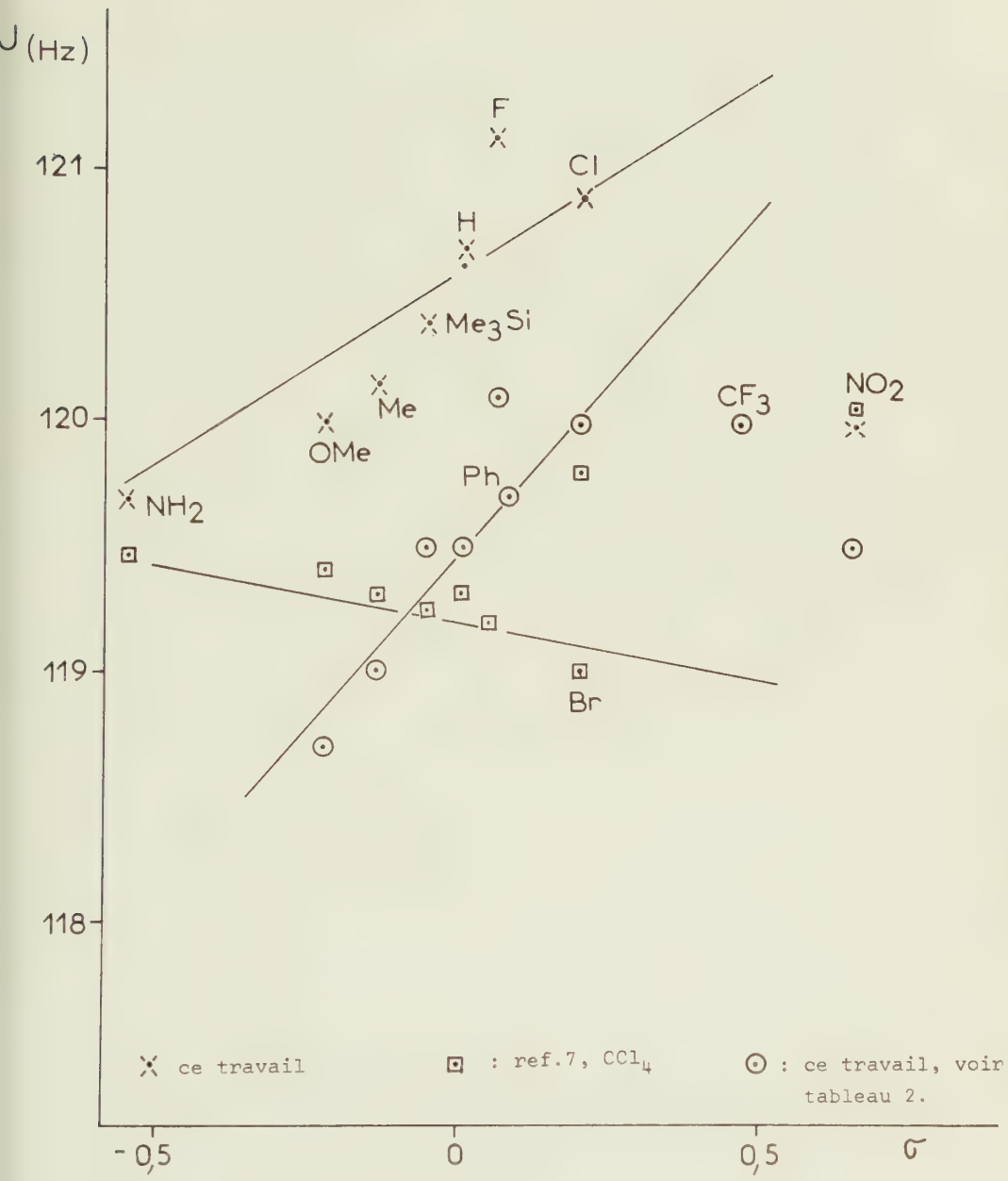
- Tableau 2 -

X	CH_2Cl_2			CCl_4	
	J	$J'_{ref.9}$	$\Delta(J-J')$	J	σ^c
NH_2	119,7	-	-	119,45	-0,660[a]
OMe	120,0	118,7	1,3	119,4	-0,268[a]
Me	120,15	119	1,15	119,3	-0,170[a]
$SiMe_3$	120,4	119,5	0,9	119,25	-0,07[a]
H	120,7	119,5	1,2	119,30	0
F	121,15	120,1	1,0	119,20	0,062[a]
Ph	-	119,7	-	-	0,09[b]
Cl	120,9	120,0	0,9	119,80	0,227[a]
Br	-	-	-	119,0	0,232[a]
CF_3	-	120,0	-	-	0,551[a]
NO_2	120,0	119,5	0,5	120,05	0,778[b]

a) L.P.HAMMETT : Physical organic chemistry, Mc Graw Hill N.Y. (1940) pp.186-94.

b) J.D.ROBERTS, E.A.McELHILL, J.Amer.Chem.Soc., 72, 628 (1950).

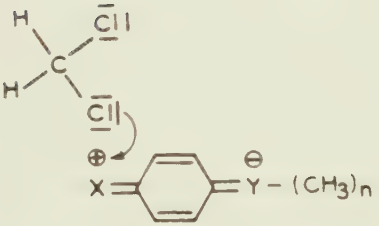
c) ref.8, p.222.


J (Hz)
121
120
119
118
F
Cl
H
Me3Si
Me
OMe
NH2
Ph
CF3
NO2
Br
ce travail
: ref.7, CCl4
: ce travail, voir tableau 2.
-0,5
0
0,5
σ

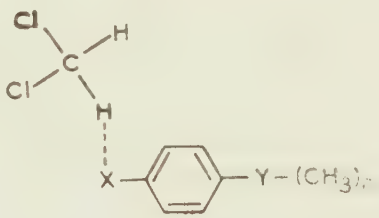
Pour un composé donné, il peut produire des changements dans les valeurs de J beaucoup plus grandes que l'erreur expérimentale, 1,95 Hz quand X = F, et dans une série, il peut altérer ou renverser le sens de la variation de J suivant la nature du substituant.

Les constantes diélectriques de CH_2Cl_2 (9,08) et de CCl_4 (2,238) diffèrent d'un facteur 4, mais le point important est que CH_2Cl_2 peut se comporter soit comme un électron-donneur par l'intermédiaire des doublets du chlore, soit comme un électron-accepteur grâce aux atomes d'hydrogène [10].

Les deux sites de solvatation existent dans les séries étudiées ; l'un est le groupe X qui peut porter une charge positive due à un effet mésomère (+M) et par suite se coordiner avec un atome de chlore du solvant (a) ou agir comme un donneur de doublets et dans ce cas, il peut former une liaison hydrogène (b) :



a



b

Seule la première possibilité existe quand le solvant est CCl_4. Par suite d'un effet mésomère (-M), l'atome de silicium peut sans doute être solvaté par liaison hydrogène, mais à cause de sa grande différence d'électronégativité vis à vis du carbone, il est vraisemblable qu'une charge positive est

localisée sur le silicium, permettant plutôt une solvatation par l'intermédiaire du chlore.

Nous comprenons, alors, pourquoi le couplage est plus grand dans CH_2Cl_2 : la solvatation par liaison hydrogène augmente l'électronégativité de X et par conséquent augmente le caractère *s* de la liaison C-H dans le groupe méthyle. Comme cet effet est d'autant plus sensible que l'électronégativité de X est grande, il en résulte pour des solutions dans CH_2Cl_2 une pente positive plus grande, et on observe un écart croissant entre les droites correspondant aux deux solvants, puisque CCl_4 ne peut fournir de liaison hydrogène.

Quand X = NH_2, le groupe X peut être solvaté soit par H, soit par Cl, soit même directement au niveau du noyau aromatique [11], et on obtient à peu près la même valeur pour les deux solvants. Il en est de même, si X est fortement électron-attracteur, (X=NO_2), le silicium porte une charge positive et la solvatation par les atomes de chlore peut avoir lieu avec CCl_4 ou avec CH_2Cl_2, on obtient alors, approximativement la même valeur de J.

La pente négative de la droite $J^{13}C\text{-}H=f(\sigma)$ observée pour les solutions dans CCl_4 est difficile à expliquer. On peut penser qu'elle est due à la solvatation à travers l'atome de silicium positivement chargé. Si X est électron-attracteur, la charge doit augmenter, donc le caractère *s* de la liaison C-H aussi, et avec lui J. Mais l'augmentation de la charge entraine une solvatation plus grande qui agit en sens inverse : diminution du caractère *s*, donc de J. Il semblerait que le deuxième facteur l'emporte.

Cette tentative d'explication des résultats par les effets de solvants, est sans doute, une hypothèse ; il n'en est pas moins vrai que les théories précédemment avancées, pour essayer de comprendre la variation des constantes de couplage

$J^{13}C\text{-}H$ dans une série donnée ne peuvent être acceptées tant qu'une meilleure compréhension des effets de solvants sur J et les paramètres de réactivité σ [12] n'aura pas été obtenue.

C'est en étudiant par cette méthode, de telles séries de composés, que l'on peut espérer y arriver.

REFERENCES.

(1) J.W.EMSLEY, J.FEENEY, L.H.SUTCLIFFE, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, N.Y., 1965, Chapitres 5 et 12.

(2) F.M.GRANT, W.M.LITCHMAN, J.Amer.Chem.Soc. 1965, 87, 3994 ;
R.M.HAMMAKER, J.Chem.Phys., 1965, 43, 1843 ;
L.LUNAZZI, F.TADDEI, Spectrochim.Acta, 1967, 23A, 841.

(3) C.H.YODER, R.H.TUCK, R.E.HESS, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 539.

(4) H.A.BENT, Chem.Rev., 1961, 61, 275.

(5) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 731.

(6) F.K.CARTLEDGE, K.H.RIEDEL, J.Organometal.Chem., 1972, 34, 13.

(7) J.M.ANGELELLI, J.C.MAIRE, Y.VIGNOLLET-LIMOUZIN, I.I.T. Nmr News, 1970, 137-22.

(8) H.H.JAFFE, Chem.Rev., 1953, 53, 191.

(9) M.E.FREEBURGER, L.SPIALTER, J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 1894.

(10) I.MORISSHIMA, K.ENDO, T.YONEZAWA, J.Chem.Soc., 1971, 73, 2050.

(11) SOON NG, Spectrochim.Acta, 1972, 28, 321.

(12) H.H.JAFFE, Chem.Rev., 1953, 53, 222.

I-2 ETUDE DES INTERACTIONS TRANSANNULAIRES DANS LES PHENYLTRIMETHYLSILANES para et méta SUBSTITUES : EFFETS DE SOLVANTS.

Les liaisons que donnent le carbone et le silicium avec un même groupement R présentent certaines analogies qui ont fait l'objet de nombreux travaux. L'absence d'une véritable double liaison pπ-dπ carbone-silicium a suscité des recherches en vue de mettre en évidence une liaison $p\pi(C_{sp^2})$-$d\pi(Si_{sp^3d})$ utilisant les orbitales 3*d* vacantes de l'atome de silicium. Il semble bien que dans certains cas il puisse exister des interactions par conjugaison qui s'interprètent correctement par la participation de structures présentant de telles liaisons. Il est cependant difficile de se prononcer d'une façon définitive parce que l'atome de silicium présente simultanément un effet inductif électron-donneur (+I) qui peut masquer l'effet mésomère (-M) du type pπ-dπ. C'est tout particulièrement le cas lorsque l'atome de silicium est lié à un noyau aromatique. Il semble alors que l'effet global soit très faible et que par conséquent il soit dans une large mesure influencé par la présence d'autres substituants, en position convenable, *ortho ou para*. Un substituant donneur d'électrons (+M) favorisera l'effet (-M) et par conséquent la liaison (pπ-dπ).

Ce type d'interaction à caractère structural se reflète sur les paramètres de réactivité du type HAMMETT et sur les propriétés physico-chimiques. Il a ainsi été possible de mettre en évidence des relations entre les diverses constantes σ et certaines données spectroscopiques telles que : les spectres ultraviolet ou la fréquence de la bande ν(C=O) des benzophénones [1,2], le déplacement chimique des protons méthyliques dans les phényltriméthylsilanes substitués [3], l'intensité de la bande ν_{16} du spectre infrarouge des benzènes monosubstitués [4], ou δ(NH) et $\delta(CH_3)$ dans les acétanilides *para*-substitués [5]. Les effets de solvants permettent également d'étu-

dier l'influence exercée par un ou plusieurs substituants sur la répartition des électrons d'un système aromatique. Il existe dans des séries homogènes $Y\text{-}C_6H_4\text{-}X\text{-}H$ où le groupe X est constant, des relations entre les constantes σ_p de Y et l'effet de solvant observé pour H. C'est ainsi qu'ont été étudiés les composés suivants : $X=\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}$[6,9], $X=CH_2\text{-}$[10] et $X=NH\text{-}$[11,12]. Nous avons préparé les dérivés correspondants où $Y=SiMe_3$ et utilisé les corrélations données dans la littérature pour étudier σ_p de $\text{-}SiMe_3$.

- Résultats et Discussion.

(a) $X=\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}$. Effet de solvant du benzène dans les anisoles para et méta substitués.

BOWIE et coll.[6] ont établi une relation linéaire entre σ_p[13] de Y et le déplacement $\Delta(ppm)=\delta[CH_3(CCl_4)]-\delta[CH_3(C_6H_6)]$ du signal du groupe CH_3 des anisoles substitués en *para* quand on passe du milieu tétrachlorure au milieu benzène. Nous avons utilisé les données numériques publiées pour déterminer par la méthode des moindres carrés les paramètres de la droite correspondante :

$$\sigma_p = -1{,}15 + 2{,}34\ \Delta \quad (1)$$

Pour Y = *p*-$SiMe_3$, on observe Δ=0,40 ppm. L'équation (1) nous donnerait σ_p= -0,21. Cependant, en examinant de plus près les résultats de BOWIE, on note que la corrélation n'est vraiment bonne qu'entre σ_p= -0,3 et σ_p=0,40. Si on se limite à cette région, on détermine graphiquement $\sigma_p(SiMe_3)$= -0,11. Nous verrons dans la discussion que cette dernière valeur est à retenir.

Avec les dérivés *méta* correspondants, les mêmes auteurs[7] ont établi une relation analogue à l'équation (1) :

$$\sigma_m^{(13)} = -0{,}76 + 1{,}73\ \Delta \quad (2)$$

Pour Y = *m*-$SiMe_3$, on observe Δ = + 0,375 ppm, ce qui conduit à $\sigma_m(SiMe_3)$ = -0,11.

(b) X=-CH_2-. Effet de solvant du benzène dans les toluènes para et méta substitués.

NAKAGAWA et coll.[10] ont étudié les toluènes *para*-substitués et relié $\Delta(ppm)=\delta[CH_3(CCl_4)]-\delta[CH_3(C_6H_6)]$ à la constante σ_p[13] de Y. δ était mesuré par rapport au cyclohexane pris comme référence interne, l'effet de solvant sur cet étalon étant supposé constant. Nous avons utilisé les valeurs de Δ données par NAKAGAWA et les σ_p de la référence (12) pour établir numériquement la relation suivante :

$$\sigma_p = - 0,63 + 2,53\ \Delta \qquad (3)$$

Pour Y = *p*-$SiMe_3$ on observe Δ=0,10 ppm, ce qui conduit par l'équation (3) à $\sigma_p(SiMe_3)$= -0,37. Cette valeur qui, peut paraitre, en valeur absolue très grande, sera justifiée dans la discussion.

Dans le cas des dérivés substitués en *méta*, NAKAGAWA et coll.[10] obtenaient la relation linéaire suivante :

$$\sigma_m\ ^{(13)} = -0,25 + 1,67\ \Delta \qquad (4)$$

Quand Y = *m*-$SiMe_3$, on observe Δ = +0,15 ppm, ce qui conduit par l'équation (4) à $\sigma_m(SiMe_3) = 0$.

(c) X= -NH-. Déplacement chimique des protons du groupe NH_2 en milieu CCl_4.

DYALL[11] et SUHR[12] ont trouvé une relation linéaire entre le déplacement chimique des protons amino et la constante σ du groupe Y dans les anilines *méta et para* substituées Y-C_6H_4-NH_2. En milieu CCl_4, une seule corrélation convient pour les deux cas :

$$\sigma = 0,0314(\delta-\delta_o)+0,043 \qquad (5)$$

où δ et δ_o représentent les déplacements chimiques en Hz par

rapport au TMS des protons amino dans l'aniline substituée et dans l'aniline elle-même (δ_o=198 Hz). Nous avons mesuré pour Y = *p*-$SiMe_3$, δ=210 Hz, et pour Y=*m*-$SiMe_3$, δ=206 Hz. Ce qui donnerait respectivement σ_p= +0,42 et σ_m= +0,29. Nous trouvons donc que dans ce cas le groupe $SiMe_3$ se comporte comme un électron-accepteur (-M).

(d) X=-O-CH_2-. Effet d'un solvant protonant sur le spectre de RMN des anisoles para-substitués.

WILSON et WILLIAMS[8] ont étudié l'influence d'un solvant protonant, l'acide trifluoroacétique (TFA), sur la résonance des protons du groupe méthoxy des anisoles *para*-substitués Y-C_6H_4-OCH_3. Ils ont trouvé une relation linéaire entre $\Delta=\delta[CH_3(CCl_4)]-\delta[CH_3(TFA)]$ et la constante σ_p de Y. Δ est évidemment toujours négatif car la protonation ne peut provoquer qu'un déplacement vers les champs faibles, de plus Δ diminue lorsque le groupe Y est électron-attracteur. En traitant les résultats numériques publiés, par la méthode des moindres carrés, on trouve :

$$\sigma_p = 1{,}46 + 6{,}43\ \Delta \qquad (6)$$

Si Y=$SiMe_3$, on détermine Δ= -0,25, ce qui donne σ_p= -0,15 classant ainsi le groupe $SiMe_3$ parmi les électrons-donneurs (+M).

Les différentes valeurs obtenues pour $\sigma(SiMe_3)$ sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

- Tableau I -

Méthode utilisée	$\sigma(SiMe_3)$ dans Me_3Si-C_6H_4-Z			Z	σ_Z[c]
(a)	-0,21; -0,11[a]; -0,11[b]	**34**	**36**	$-OCH_3$	-0,25
(b)	-0,37; 0[b]	**33**	**37**	$-CH_3$	-0,17
(c)	+0,42; +0,29[b]	**15**	**16**	$-NH_2$	-0,38
(d)	-0,15	**34**		$-\overset{+}{\underset{H}{O}}-CH_3$	

[a]Voir (*a*). [b]Respectivement σ_p et σ_m . [c]Voir réf.13.

Le fait, pour un groupement quelconque fixé sur un noyau aromatique, d'être donneur ou accepteur d'électrons n'est par une propriété intrinsèque d'un substituant . Tout dépend de la présence, sur ce même noyau, d'autres substituants. Lorsqu'on a, en position *para*, deux substituants Y et Z donneurs, il y a diminution réciproque de l'effet mésomère (+M) normal par interaction transannulaire. Si maintenant, on oppose un substituant donneur Z à un substituant accepteur Y, les déplacements d'électrons vont être considérablement augmentés par rapport à ce qu'ils sont dans les dérivés mono-substitués.

Si on mesure l'interaction noyau substituant par une constante σ de HAMMETT : *(i)*. Si Y et Z sont donneurs, on mesurera pour Y un σ en valeur absolue trop petit.

(ii). Si Y est électron accepteur et Z électron donneur, on obtiendra pour Y une valeur de σ positive, particulièrement grande.

Dans nos composés $Y=SiMe_3$, les substituants Z sont par ordre de pouvoir donneur croissant : CH_3, OCH_3, NH_2. Les valeurs trouvées pour $\sigma(SiMe_3)$ doivent donc diminuer dans le même ordre. Avant de continuer, il faut critiquer les valeurs obtenues. Trois valeurs sont déduites des effets de solvant, mais ceux-ci sont de deux types différents. En (a) et (b), il s'agit du *déplacement induit par un solvant aromatique*. Celui-ci peut être interprété [14], soit comme une interaction du type dipôle-dipôle induit conduisant à une orientation partielle soluté-solvant (I), soit comme le résultat d'un transfert partiel de charge entre le benzène et les sites lacunaires de la molécule aromatique étudiée (II). Dans les deux cas, l'effet de solvant sera d'autant plus important que les charges seront plus séparées et localisées. Donc, si Y est un substituant donneur,l'effet

(I)

(II)

de solvant sera accru si on oppose à Y un substituant Z accepteur, et diminué si Z est lui aussi donneur. Si pour Z=-OCH_3 on retient σ($SiMe_3$)= -0,11, les valeurs obtenues en (a) et (b) sont cohérentes, dans les deux cas -$SiMe_3$ est donneur, mais OCH_3 étant plus donneur que CH_3 on trouve dans ce dernier cas (Z=CH_3) une valeur de σ($SiMe_3$) plus petite : -0,37. On peut se demander quelle est la signification physique de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites $\sigma_{\tilde{p}}=a.\Delta+b$, $\Delta=a'.\sigma_{\tilde{p}}+b'$ (fig.1). b' est l'effet de solvant du produit de base, non substitué Y-C_6H_4-Z, Z=H, et pourrait être considéré comme une mesure de la polarité de la liaison Y-C_6H_4-, donc comme dépendant de l'électronégativité de Y. La pente dépend de la sensibilité de Δ à la variation de Z, elle doit être plutôt en rapport avec la polarisabilité de Y.

L'effet de solvant observé en *milieu TFA* relève d'un mécanisme tout à fait différent. Il s'agit d'une protonation, qui provoque un déplacement général des signaux vers les champs faibles (III), (IV).

III IV

Il est clair que le groupe $-\overset{+}{O}H-CH_3$ est moins donneur que $-OCH_3$. On doit donc mesurer pour $-SiMe_3$ une constante σ plus petite qu'en (a) ($SiMe_3$ est plus donneur). C'est bien ce qu'on observe : -0,15.

Le déblindage des protons aromatiques s'accompagne du resserrement des signaux, ce qui est en accord avec les σ(OMe= -0,25 ; $SiMe_3$= -0,15 dans (IV) et -0,11 dans (III)) qui permettent de prévoir une répartition des charges dans le noyau plus symétrique dans (IV) que dans (III).

Nous observons donc, par l'étude des effets de solvant trois valeurs de σ($SiMe_3$) qui se classent dans l'ordre que l'on pouvait attendre en tenant compte d'une interaction transannulaire entre les substituants en position *para*.

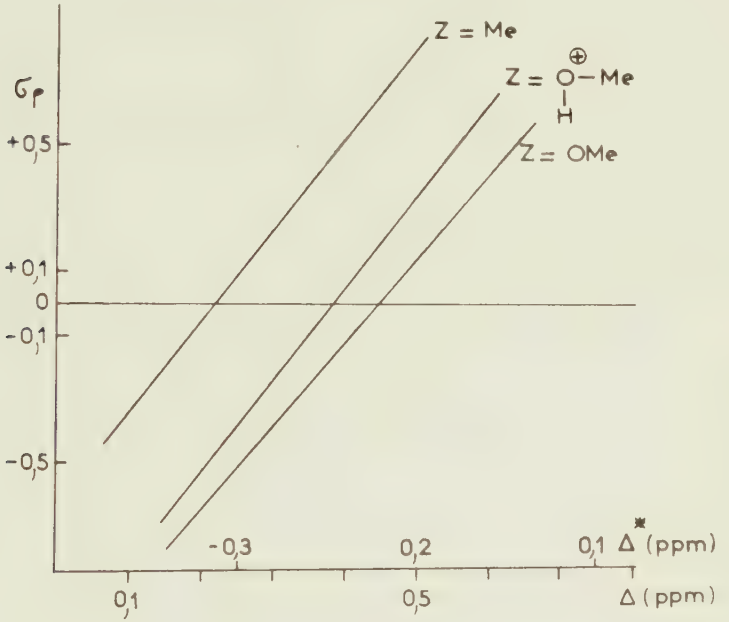
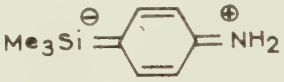


Figure 1 : Δ : Expériences a et b.
Δ*: Expérience d (voir tableau I)

Dans l'expérience (c), il s'agit en principe d'une mesure directe de la densité électronique sur N, liée à la délocalisation plus ou moins grande du doublet de l'azote. Le groupe NH_2 est fortement donneur (σ= -0,38), suffisamment même pour obliger l'atome de silicium à utiliser ses orbitales vides *3d*, et à jouer le rôle d'un accepteur, on trouve σ_p= +0,42 avec participation probable de structures du type (V).



(V)

Nous avons déjà signalé, à plusieurs reprises [15,17], que bien que le groupe $SiMe_3$ soit en général électron-donneur, la présence d'un substituant très donneur tel que le fluor en position *para*, renverse cette tendance et fait de $-SiMe_3$ un électron-accepteur par résonance avec apparition d'une liaison ($p\pi$-$d\pi$). Une interaction de ce type a également été invoquée [18] pour expliquer que l'effet désactivant d'un groupe N^+Me_3, dans la protodiméthylsilylation des dérivés du type $X\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$, est le même que N^+Me_3 soit en position *méta* ou en position *para*.

Les quatre valeurs obtenues pour $\sigma(SiMe_3)$ sont très différentes suivant la nature du substituant en *para*. Elles se classent dans l'ordre qu'on peut attendre d'une interaction transannulaire. Nous pouvons même signaler, bien que cela semble purement fortuit, que les valeurs de $\sigma(SiMe_3)$ obtenues ici, sont reliées linéairement à σ_s. Nous pouvons donc conclure à l'influence réciproque des substituants en position *para* et surtout confirmer l'existence d'interactions $p\pi$-$d\pi$ entre l'atome de silicium et le noyau aromatique lorsque celui-ci porte en *para* un substituant très donneur.

Enregistrement des spectres de RMN.

Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre JEOL C 60H à la température de 20°C.

(a). Solutions à 2% en poids dans le benzène et dans CCl_4. TMS référence interne.

(b). Produit, solvant (CCl_4 ou C_6H_6), cyclohexane, dans les rapports molaires 1/3/0,5. Le cyclohexane servait de référence interne.

(c). 60 mg d'amine par ml de CCl_4. TMS référence interne.

(d). Solution à 2% en poids dans l'acide trifluoroacétique. TMS référence interne.

Dans ce cas, on observe un changement complet du spectre de RMN, au bout d'une vingtaine de minutes. Si on limite à cinq minutes le temps nécessaire à l'enregistrement du spectre, on vérifie que la liaison Si-C n'a pas été rompue par le TFA, en diluant largement la solution à l'eau. On extrait le produit par CCl_4 et on réenregistre le spectre qui s'avère identique au spectre initial.

Calculs numériques.

Ils ont été effectués sur IBM 1130, au Centre de calcul numérique de l'Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme. Nous tenons à remercier particulièrement M.BOUSCASSE.

REFERENCES.

(1) R.F.REKKER, W.T.NANTA, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1961, 80, 764.

(2) A.M.DE ROOS, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1968, 87, 1359.

(3) J.F.R.JAGGARD, A.PIDCOCK, J.Organometal.Chem., 1969, 16, 324.

(4) R.T.C.BROWNLEE, P.E.J.HUTCHINSON, A.R.KATRITZKY, T.T.TIDWELL, R.D.TOPSOM, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 1757.

(5) J.BENNETT, M.DELMAS, J.C.MAIRE, Org.Magn.Resonance, 1969, 1, 319.

(6) J.H.BOWIE, J.RONAYNE, D.H.WILLIAMS, J.Chem.Soc., 1966, B, 785.

(7) J.H.BOWIE, J.RONAYNE, D.H.WILLIAMS, J.Chem.Soc., 1967, B, 535.

(8) R.G.WILSON, D.H.WILLIAMS, J.Chem.Soc., 1968, C, 2475.

(9) C.HEATHCOCK, Can.J.Chem., 1962, 1865.

(10) N.NAKAGAWA, S.FUGIWARA, Bull.Soc.Chim.Jap., 1961, 34, 143.

(11) L.K.DYALL, Aust.J.Chem., 1964, 17, 419.

(12) H.SUHR, Z.Elektrochem., 1962, 66, 466.

(13) D.H.McDANIEL, H.C.BROWN, J.Org.Chem., 1958, 23, 420.

(14) J.RONAYNE, D.H.WILLIAMS, Annual Review of Nmr Spectroscopy, Vol.2, Academic Press, Londres, 1969, p.83.

(15) J.C.MAIRE, J.Organometal.Chem.1967, 9, 271.

(16) Y.VIGNOLLET-LIMOUZIN, J.C.MAIRE, A.D.BAKER, D.M.TURNER, J.Organometal. Chem., 1969, 18, 349.

(17) J.M.ANGELELLI, R.T.BROWNLEE, A.R.KATRITZKY, R.D.TOPSOM, J.Amer.Chem.Soc. 1969, 91, 4500.

(18) C.EABORN, J.F.JAGGARD, J.Chem.Soc., 1969, B, 892.

I-3 *DETERMINATION DE LA CONSTANTE* σ_p *DU GROUPE* $SiMe_3$ *DANS LE para-ETHYL-PHENYLTRIMETHYLSILANE* **35**

DETERMINATION DE L'ELECTRONEGATIVITE DU GROUPE $SiMe_3$ *DANS L'ETHYL-TRIMETHYLSILANE* **46**

Les effets des substituants sur les protons non directement liés au cycle aromatique d'un autre groupe ont été étudiés depuis longtemps, dans le but de mettre en évidence des interactions à travers le cycle.

C'est ainsi que KLINCK et STOTHERS [1] ont trouvé une corrélation grossièrement linéaire entre le déplacement chimique du proton du groupe -CHO-, dans une série d'aldéhydes *para* substitués, et les constantes σ_p de HAMMETT des substituants. HEATHCOCK [2] donne, pour des anisoles *para*-substitués, une assez bonne corrélation entre le déplacement chimique des protons du groupe -OMe et ces mêmes constantes. COOK et DANYLUCK [3] ont trouvé une corrélation linéaire entre la somme $(\sigma_I+\sigma^\circ_R)$ des substituants et le déplacement chimique du proton acétylénique d'une série de phénylacétylènes *para*-substitués.

JACKMAN [4], en étudiant le déplacement chimique δ_{CH_3} des protons du groupe méthyle de toluènes *para*-substitués, a montré que seuls les groupements attracteurs les plus puissants, situés en *para* sur le noyau phényle, modifient δ_{CH_3}. WILLIAMSON et coll. [5] ont obtenu des corrélations linéaires très convenables entre les déplacements chimiques δ_{CH_2} et δ_{CH_3} du groupe éthyle, d'une série d'éthylbenzènes *para*-substitués et les constantes σ_p de HAMMETT [6] des substituants. Ils concluent de leurs résultats que le déplacement chimique interne $\Delta=\delta_{CH_2}-\delta_{CH_3}$ ne dépend pas du substituant X en *para*, mais l'examen des données numériques montre que Δ varie de 79 Hz pour $X=NH_2$ à 89 Hz pour $X=NO_2$ et les droites qu'ils ont obtenues : δ_{CH_2} et δ_{CH_3} en fonction de σ_p n'ont visiblement pas la même pente,

de sorte que leurs conclusions sont sujettes à caution.

Nous avons donc essayé de déterminer la constante σ_p de HAMMETT du groupe $SiMe_3$ dans le *para*-éthyltriméthylsilyl benzène : *p*-Et-C_6H_4-$SiMe_3$ **35** , en nous servant des résultats expérimentaux de WILLIAMSON et coll. qui peuvent se résumer par : δ_{CH_3}(Hz)=73,0 + 5,25σ et δ_{CH_2}(Hz)=149,25 + 13,0 σ. Le spectre du produit **35** a été enregistré sur un JEOL C60. Nous avons utilisé le même solvant (CS_2) et la même concentration (5% CS_2). Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (référence interne). Le spectre du produit précédent est du type A_2X_3, et il est analysable au premier ordre : δ_{CH_3}=72,0 Hz, δ_{CH_2}=155,25 Hz. Nous avons ainsi obtenu les valeurs de σ_p suivantes pour $SiMe_3$: $\sigma_p \simeq 0,03$ en utilisant la corrélation linéaire entre δ_{CH_2} et $\sigma_p(X)$, et $\sigma_p \simeq 0,06$ en utilisant la corrélation linéaire entre δ_{CH_2} et $\sigma_p(X)$, soit une valeur moyenne de $\sigma_p(SiMe_3) = 0,045$.

Cette valeur est intéressante à deux points de vue :

1- elle montre que le groupe $SiMe_3$ est légèrement attracteur, ce qui ne peut se faire que par l'intermédiaire des orbitales *d* non occupées du silicium et création d'une liaison ($p\pi$-$d\pi$).

2- comme le groupement en *para* n'est pas susceptible de se conjuguer puisqu'il ne comporte ni doublets libres, ni liaisons multiples, cette valeur de σ_p peut être considérée comme représentant l'interaction entre un groupement $SiMe_3$ et le noyau phényle en tant que telle et non comme l'interaction transannulaire de deux substituants. Si nonobstant les affirmations de WILLIAMSON, on utilise Δ pour estimer σ_p, on trouve que Δ=82,8 + 6,0 σ_p et on aboutit à une valeur tout à fait raisonnable de $\sigma_p(SiMe_3) = 0,075$.

De nombreux auteurs ont tenté de relier les déplacements chimiques des protons et carbones 13 dans les composés du type $(CH_3)_nM$ et $(CH_3-CH_2)_nM$ à l'électronégativité de M [7,12] BUCCI a trouvé, pour une série d'éthanes substitués, la corrélation empirique suivante :

(1) $\tau\ CH_3\underline{CH_2}-M = 11,0-1,0\ E-0,5m$

où m représente le nombre de paires d'électrons libres dans la couche de valence, E l'électronégativité suivant PAULING, τ est le déplacement chimique de CH_2 en unité τ.

Le spectre de l'éthyltriméthylsilane : Et-$SiMe_3$ **46** a donc été enregistré à 60 MHz, en solution diluée dans CCl_4. Il est du type A_2B_3 et n'est pas analysable au premier ordre. On peut cependant, en tirer à vue, des valeurs approchées de δ_{CH_3}, δ_{CH_2} et $J_{CH_3-CH_2}$ qui servent de base à un calcul itératif du type LACOON. Les spectres expérimentaux et calculés sont donnés en annexe .

En appliquant la relation (1) à l'éthyltriméthylsilane où m=0 et $\tau\ CH_3\underline{-CH_2} = 9,15$, on obtient pour $SiMe_3$: $E(SiMe_3) = 1,85$. La valeur donnée par PAULING pour Si est 1,8.

Une autre relation est proposée par CAVANAUGH et DAYLEY [9] :

(2) $E_X = 0,0114\delta + 1,78$

E_X est exprimé dans l'échelle de HUGGINS.

Pour l'éthyltriméthylsilane **46** , avec $\delta = \delta_{CH_3} - \delta_{CH_2} = 27,92$ Hz, on trouve $E(SiMe_3) = 2,10$, alors que la valeur donnée par HUGGINS pour l'atome de silicium est de 1,9.

Les valeurs de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ sont supérieures à celles déterminées tant par PAULING, que par HUGGINS, pour l'atome de silicium. Cela pourrait indiquer que dans le groupement $SiMe_3$, l'atome central utilise ses orbitales *d* vides en attirant les électrons, ce qui augmente d'autant son électronégativité.

REFERENCES.

(1) R.E.KLINCK, J.B.STOTHERS, Can.J.Chem., 1962, 40, 1071.

(2) C.HEATHCOCK, Can.J.Chem., 1962, 40, 1865.

(3) C.D.COOK, S.S.DANYLUCK, Tetrahedron, 1963, 19, 177.

(4) L.M.JACKMANN, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, New-York, 1959, p.58.

(5) K.L.WILLIAMSON, J.JACOBUS, K.T.SOUCY, J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 4021.

(6) L.P.HAMMETT, J.Amer.Chem.Soc., 1937, 59, 96.

(7) A.L.ALLRED, E.G.ROCHOW, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5361.

(8) P.C.LAUTERBUR, Ann.N.Y.Acad.Sci., 1958, 70, 841.

(9) J.R.CAVANAUGH, B.P.DAYLEY, J.Chem.Phys., 1961, 34, 1099.

(10) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 722.

(11) E.PITCHER, A.D.BUCKINGHAM, F.G.A.STONE, J.Chem.Phys., 1962, 36, 129.

(12) P.BUCCI, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 252.

I-4 SYSTEMES ETHYLENIQUES

a) Détermination de l'électronégativité du groupe -$SiMe_3$ par l'étude du spectre RMN du triméthylvinylsilane CH_2=CH-$SiMe_3$ **47** .

LUNAZZI et coll.[1] ont proposé des corrélations empiriques entre les constantes de couplage $J^{13}C$-H et l'électronégativité des substituants dans les méthanes monosubstitués. Ils ont, par la suite, cherché à relier les constantes de couplage $J^{13}C$-H à l'électronégativité du substituant Y dans une série de dérivés éthyléniques monosubstitués[2] du type CH_2=CH-Y avec Y=M-(CH=CH_2)$_n$, n dépendant de la valence de M, lui-même étant : O, S,..ou encore Y=OCH_3, N-$(CH_2)_3$-C=O.

Les constantes de couplage $J^{13}C$-H dans les hydrocarbures semblent être reliées à l'hybridation du carbone. Pour les hydrocarbures saturés, éthyléniques et acétyléniques, les valeurs de ces constantes sont respectivement 120, 170 et 248 Hz. On observe bien une augmentation des valeurs de J en fonction du caractère *s* croissant de l'orbitale hybride du carbone[3].

Dans les méthanes mono et polysubstitués, les changements dans les constantes de couplage $J^{13}C$-H ont été attribués par plusieurs auteurs[4,5] à la variation du caractère *s* de l'orbitale hybride de l'atome de carbone participant à la liaison C-H. On pense que ces changements sont dûs à la présence des substituants qui modifient la répartition des électrons et la symétrie de la molécule.

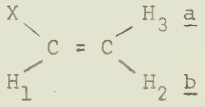
C'est ainsi que pour les méthanes monosubstitués LUNAZZI et coll.[1] ont proposé des corrélations empiriques entre les $J^{13}C$-H et les électronégativités des substituants.

Si on étend cette méthode aux méthanes polysubstitués[1], on trouve de très grands changements dans les constantes de couplage qui deviennent voisines de celles trouvées pour les éthyléniques ou même les acétyléniques. Sans doute, des facteurs autres que le changement du caractère *s* de la liaison C-H, doivent intervenir.

Dans les méthanes polysubstitués, on a tenté d'expliquer ces résultats en termes de modifications additives du pourcentage *s* au niveau du carbone de la liaison C-H, modifications provoquées évidemment par les substituants [12,13]. Il existe cependant des exceptions à cette règle d'additivité [14] dans le cas des substituants fortement électronégatifs. Nous avons utilisé les corrélations établies par LUNAZZI et coll. pour déterminer l'électronégativité du groupe $SiMe_3$ dans les échelles de MULLIKEN et de PAULING, pour le triméthylvinylsilane CH_2=CH-$SiMe_3$ **47** .

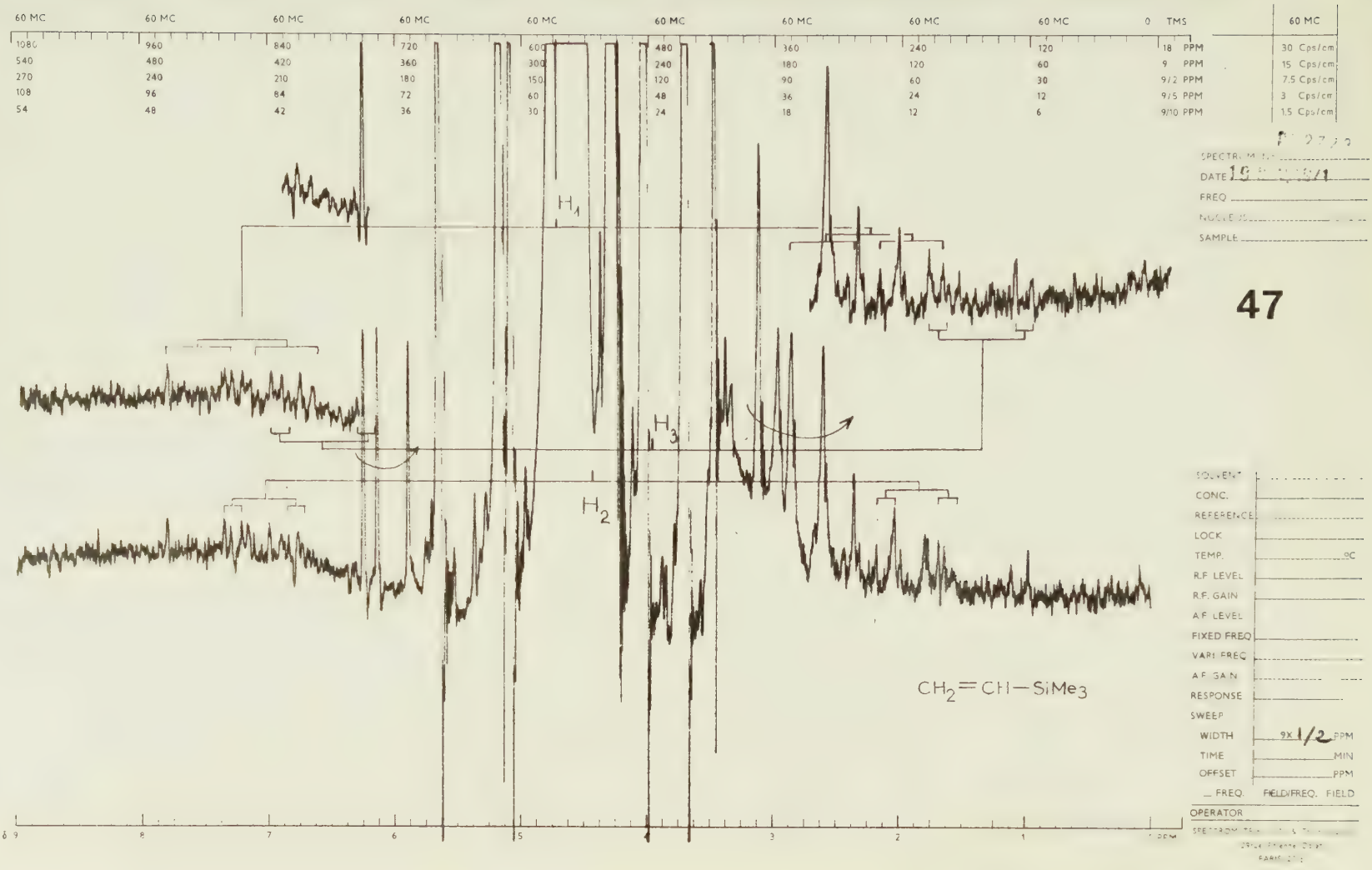
RESULTATS ET DISCUSSION.

Soit la formule générale (I) :



avec X=$SiMe_3$. Le spectre du triméthylvinylsilane CH_2=CH-$SiMe_3$ **47** a été analysé complètement en s'attachant plus particulièrement aux bandes correspondant aux satellites ^{13}C des protons vinyliques.

Nous avons fait appel à quelques résultats expérimentaux portant sur l'analyse de spectre RMN de composés éthyléniques publiés antérieurement [6,7,8,9]. Les constantes de couplage sont obtenues en assimilant les protons principaux à un spectre ABC et les satellites ^{13}C à un spectre AMX. Les valeurs obtenues (δ, J H-H et $J^{13}C$-H) sont rassemblées dans le tableau n°1. Les spectres à 60 et à 250 MHz sont donnés en annexe.



SPECTR. M. No.

DATE 19 . . 5/1

FREQ

NUCLEUS

SAMPLE

47

SOLVENT

CONC.

REFERENCE

LOCK

TEMP. °C

R.F. LEVEL

R.F. GAIN

A.F. LEVEL

FIXED FREQ

VARI FREQ

A.F. GAIN

RESPONSE

SWEEP

WIDTH 9x 1/2 PPM

TIME MIN

OFFSET PPM

FREQ. FIELD/FREQ. FIELD

OPERATOR

SPECTROM. TEA. . . . .

CHART 140/1008

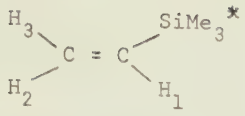


Tableau I

$J^{13}C-H$ (Hz)	$J^{13}C-H_1$	$J^{13}C-H_2$	$J^{13}C-H_3$
	148,6	156	155,8
J H-H (Hz)	J_{12}	J_{13}	J_{23}
	14,6	20,4	3,8
δ H (Hz)	δ H_1	δ H_2	δ H_3
	360,6	352,3	337,8
TMS	$J^{13}C-H$: 119 Hz.		

* en solution dans CCl_4.

Les protons H_1 et H_3 étant peu affectés par la substitution [2], on considère uniquement la valeur $J^{13}C-H_1$, pour analyser l'influence du groupe $SiMe_3$. Les valeurs obtenues pour les dérivés éthyléniques monosubstitués [2] montrent que l'influence du substituant est semblable à celle qui a été trouvée pour les méthanes monosubstitués. En effet, il existe une excellente corrélation linéaire entre les $J^{13}C-H$ des éthyléniques et ceux des méthanes monosubstitués correspondants [2].

Le rapport $J^{13}C-H_1$(vinyle)/ $J^{13}C-H$(méthyle) est en moyenne égal à 1,28 , ce qui représente à peu près : $\%s(sp^2)/\%s(sp^3)$; cependant, il dépend de l'électronégativité de X, car, si X = Si , R = 1,18 et si X = F, R = 1,38.

La relation qui existe entre $J^{13}C-H_1$(vinyle)/ $J^{13}C-H$(méthyle) et l'électronégativité du substituant est exprimée par la formule (1) :

$$\frac{J^{13}C\text{-}H_1(\text{vinyle})}{J^{13}C\text{-}H(\text{méthyle})} = 0{,}0165\ E_X + 1{,}139 \quad (1)$$

E_X représente l'électronégativité du substituant dans l'échelle de MULLIKEN*.

Le rapport 1,33 = %s(sp^2)/ %s(sp^3) peut être introduit dans l'équation (1) qui conduit, alors, à l'équation (2) :

$$J^{13}C\text{-}H_1(\text{vinyle}) = \%s(sp^2)/\ \%s(sp^3)\ [0{,}0123\ E_X + 0{,}854]\ J^{13}C\text{-}H(\text{méthyle})$$

En appliquant la relation (1), avec $J^{13}C\text{-}H_1$(vinyle) = 148,6 Hz et $J^{13}C$-H(méthyle) = 119 Hz, on obtient pour CH_2=CH-$SiMe_3$ une valeur de l'électronégativité $E_M(SiMe_3)$=6,62. En utilisant la correspondance qui existe entre les échelles de MULLIKEN et celle de PAULING [10] : $\chi_p = \chi_M/3{,}15$ on obtient l'électronégativité (E_p) de $SiMe_3$ dans l'échelle de PAULING, soit :

$$E_p(SiMe_3) = 2{,}10.$$

Nous avions trouvé précédemment [11] (I-1 p.36) $E_p(SiMe_3)$=2,25, dans le cas où $SiMe_3$ est lié à un carbone sp_2 aromatique, en utilisant la relation qui lie la constante de couplage ortho à la somme (E_X+E_Y) dans les dérivés du type *p*-Y-C_6H_4-X (Y=$SiMe_3$).

La différence proviendrait du fait que $SiMe_3$ est, ici, lié à un carbone sp_2 éthylénique, présentant une électronégativité plus forte qu'un carbone aromatique et surtout une tendance moins grande à la conjugaison.

* $E_X = \frac{1}{2}(I_X + A_X)$, E_X est l'électronégativité de l'atome A, I_X et A_X sont respectivement son potentiel d'ionisation et son affinité électronique.

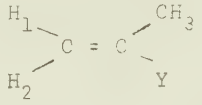
REFERENCES.

(1) L.LUNAZZI, F.TADDEI, Spectrochimica Acta, 1967, 23A, 841.
(2) L.LUNAZZI, F.TADDEI, ibid., 1969, 25A, 553.
(3) J.N.SHOOLERY, J.Chem.Phys., 1959, 31, 1427.
(4) N.DREESKAMP, E.SACHMAN, Z.Physik.Chem., 1962, 34, 273.
(5) J.KARABATSOS, C.E.ORZECH, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 3574.
(6) D.M.GRANT, W.M.LITCHMAN, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 3994.
(7) R.E.MAYO, J.M.GOLDSTEIN, J.Mol.Spectry., 1964, 14, 173.
(8) R.T.HOBGOOD Jr., R.E.MAYO, J.H.GOLDSTEIN, J.Chem.Phys., 1963, 39, 2501.
(9) R.T.HOBGOOD Jr., R.E.MAYO, J.H.GOLDSTEIN, J.Chem.Phys., 1961, 35, 2038.
(10) H.O.PRITCHARD, H.A.SKINNER, Chem.Rev.1955, 55, 745.
(11) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, J.Organometal.Chem., 1969, 17, 43.
(12) C.JUAN, H.S.GUTOWSKY, J.Chem.Phys., 1962, 37, 2198.
(13) E.R.MALINOWSKY, J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 4479.
(14) N.MULLER, P.I.ROSE, J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 3973.

b) Influence du groupe $SiMe_3$ sur les couplages allyliques.

D.G.DE KOWALEWSKI [1] a effectué une étude du couplage allylique dans les composés du type (I) :

(I)



Bien que la nature de Y et l'échelle d'électronégativité n'aient pas été précisées, pas plus d'ailleurs que les deux constantes de couplage, il semble qu'il existe une relation linéaire entre les deux constantes de couplage allyliques et l'électronégativité de Y.

Nous avons donc pensé qu'en faisant $Y=SiMe_3$ 1 et $Y=CH_2-SiMe_3$ 2, on pourrait savoir si l'influence du groupe silicié est de nature résonante ou inductive. En effet, si on se réfère au propène 3, dans le premier cas, on a un effet I_α et dans le deuxième cas, un effet I_β.

Dans 2 le groupe CH_2 s'oppose évidemment à tout effet de conjugaison entre la double liaison et les orbitales *3d* vides de l'atome de silicium.

Les données de la littérature [2] permettent d'affirmer que le rapport $\frac{I_\alpha}{I_\beta} = 1,6$. Si donc les couplages allyliques reflètent l'électronégativité de Y, leurs variations par rapport au propène pris comme référence dans les deux cas ci-dessus, doivent être dans le rapport 1,6:1. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats que nous avons obtenus, comparés aux données de la littérature relatives au propène (les spectres sont discutés plus loin en détail).

a

b

c

- *Tableau* -

Y	J CH_3-H_1 (cis)	J CH_3-H_2 (trans)
$SiMe_3$	1,35	2,0
H	1,33	1,75
CH_2-$SiMe_3$	0,9	1,35
CH_2-$SiMe_3$	J CH_2-H_2 : 0,9	J CH_2-H_1 : 0

Il est évident qu'on n'a pas affaire à un effet inductif, puisque CH_2-$SiMe_3$ et $SiMe_3$ ont des influences opposées sur les couplages allyliques.

Si on s'en tient à l'interprétation σ-π du couplage allylique, on voit mal pourquoi $SiMe_3$ pourrait augmenter le couplage, car le seul effet électronique non inductif possible est un effet (pπ-dπ) qui en déplaçant les électrons π vers le silicium ne pourrait que diminuer la conjugaison σ-π et par conséquent les constantes de couplage allyliques.

Nous pensons qu'en fait l'effet principal est d'origine stérique. En examinant des modèles de DREYDING, on constate que pour les composés 1, 2 et 3 les conformations les plus favorisées sont a, b et c. Dans le cas de 1, la position des groupes méthyles est supposée fixée par une conjugaison (pπ-dπ), mais un simple effet stérique conduit au même résultat.

Dans l'optique d'un interprétation σ-π du couplage allylique, celui-ci est maximal quand dans la conformation la plus stable, on a une liaison C-H perpendiculaire au plan nodal du système π. Ce qui est le cas pour a.

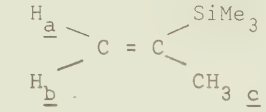
Le couplage est faible, si la conformation privilégiée amène une liaison C-H dans le plan de la double liaison : ce qui est le cas pour b.

Dans le propène, la rotation du groupe CH_3 est parfaitement libre et on a une valeur moyenne. Nous ne suivrons donc pas DE KOWALEWSKI dans ses conclusions relatives à l'effet de l'électronégativité du substituant sur les couplages allyliques. Faute d'informations précises, nous ne pouvons entreprendre une discussion, mais nous pensons que les effets conformationnels sont au moins aussi importants. De toute façon un effet ($p\pi$-$d\pi$) stabiliserait a et ne ferait que confirmer ce point de vue.

ANALYSE DES SPECTRES.

Le spectre de 1 est facile à dépouiller. Sur la base de résultats antérieurs [3] le signal éthylénique S_1 à champ faible, est attribué au proton qui est *cis* par rapport au silicium. Il s'agit probablement d'un effet d'anisotropie magnétique de la liaison C-Si. C'est celui qui présente avec le groupe méthyle le couplage allylique le plus grand en valeur absolue, ce qui n'est pas en désaccord avec les données de la littérature [4].

Les signaux S_1, S_2, et S_3 s'analysent alors comme suit :



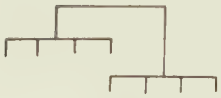
48

S_1 : H_a

J_{ab} = 4 Hz

J_{ac} = 2 Hz

S_2 : H_b



J_{ab} = 4 Hz

J_{bc} = 1,3 Hz

S_3 :

J_{ac} = 2 Hz

J_{bc} = 1,3 Hz.

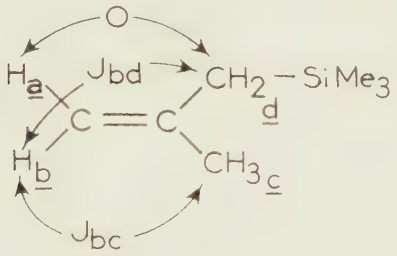
L'analyse du spectre de 2 est plus délicate. On distingue deux signaux dûs aux deux protons éthyléniques S_1 et S_2 (1H), et les deux signaux du groupe méthyle : S_3 (3H), ainsi que du groupe CH_2-$SiMe_3$: S_4 (2H).

Si on irradie le signal S_3 du groupe méthyle; S_1 devient un doublet S'_1, ce qui prouve que l'un des protons qui correspond à S_1 du groupe méthylidène est couplé allyliquement au seul groupe méthyle et pas au groupe CH_2-$SiMe_3$. Le couplage restant est le couplage géminal. Si on irradie S_4, le signal S_2 se simplifie et devient S'_2 mais reste un multiplet, tandis que S_1 n'est pas affecté, ce qui confirme le résultat précédent et montre que le deuxième proton méthylidène est couplé à la fois au groupe méthyle et au groupe CH_2-$SiMe_3$.

Si maintenant, on fait les expériences inverses, en irradiant S_1, le signal S_3 devient un singulet un peu élargi S'_3 et S_4 reste un doublet, tandis qu'en irradiant S_2, le signal S_3 est un doublet par couplage avec le proton responsable de S_1 et S_4 devient un singulet S'_4.

Enfin, si on irradie fortement entre S_1 et S_2, S_3 et S_4 deviennent des singulets, ce qui prouve que le groupe méthyle n'est pas couplé avec CH_2-$SiMe_3$.

On a donc les couplages suivants :



49

Le spectre s'analyse comme suit :

Signal S_3 :

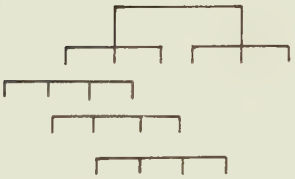
J_{ac} = 1,35 Hz
J_{bc} = 0,9 Hz

S_4 :

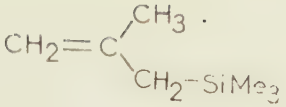
J_{bd} = 0,9 Hz

S_1 :

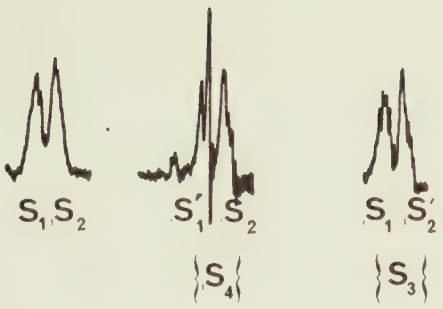
J_{ab} = 2,4 Hz
J_{ac} = 1,35 Hz

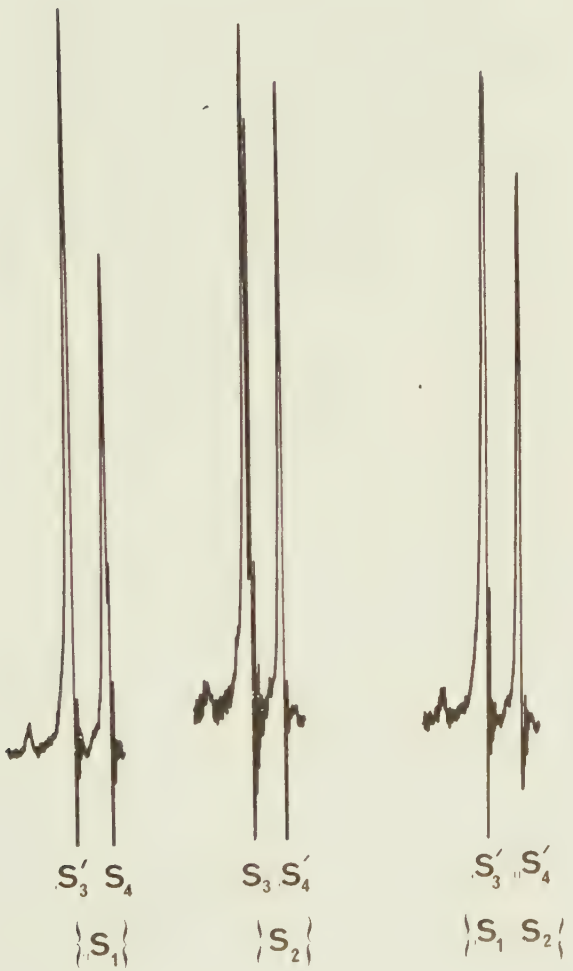
S_2 : 

J_{ab} = 2,4 Hz
J_{bd} = 0,9 Hz
J_{bc} = 0,8 Hz.


CH3
CH2=C
CH2-SiMe3

49


S1 S2
S'1 S2
S4
S1 S'2
S3


S'3 S4
S1
S3 S'4
S2
S'3 S'4
S1 S2

REFERENCES.

(1) D.G.DE KOWALEWSKI, TAMU Nmr Newsletters, 1970, 143-4.

(2) H.BOCK, H.SEIDL, J.Organometal.Chem., 1968, 13, 87.

(3) R.T.HOBGOOD, Jr., R.E.MAYO, J.H.GOLDSTEIN, J.Chem.Phys., 1963, 39, 2501.

(4) N.S.BHACCA, D.H.WILLIAMS, "Application of NMR spectroscopy in organic chemistry", Holden-Day, Inc., London, 1964, p.108.

c) Etude RMN de dérivés éthyléniques : détermination de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$.

Nous avons vu qu'en série aromatique [1], il existe des relations entre le couplage *ortho* J^o H-H de dérivés benzéniques disubstitués et la somme des électronégativités des substituants.

De la même façon, dans les molécules éthyléniques du type :

la constante de couplage que nous appellerons $^3J_{cis}$ est très sensible à l'électronégativité des substituants X et Y [2]. SCHAEFER et coll.[2] ont proposé entre $^3J_{cis}$ et les électronégativités des substituants la relation empirique suivante :

$$(1) \qquad {}^3J_{cis} = 91{,}2/(E_X+E_Y) - 9{,}7$$

La corrélation observée est des plus satisfaisantes, mais il ne faut pas cacher que E_X et E_Y peuvent être les électronégativités de PAULING [3], de GORDY [4], de HUGGINS [5], de PRITCHARD et SKINNER [6], ou CAVANAUGH et DAYLEY [7], suivant les intérêts de la cause.

Il existe une relation du même genre avec les $^3J_{trans}$:

$$(2) \qquad {}^3J_{trans} = 75/(E_X+E_Y) + 0{,}3.$$

Nous avons essayé d'estimer l'électronégativité des groupes $M\text{-}Me_3$ (M=Si, Ge, Sn), d'après les formules (1) et (2), en utilisant les composés suivants :

$R\text{-}CH{=}CH\text{-}M\text{-}Me_3$ avec $R=CH_3$, H et M=Si, Ge, Sn.

L'analyse des spectres de RMN a conduit aux valeurs de $^3J_{cis}$ et de $^3J_{trans}$ rassemblées dans le tableau n°1. On y a fait figurer également les valeurs E_c et E_t qu'on en déduit pour l'électronégativité de $M\text{-}Me_3$, en prenant pour les électro-

négativités de X les valeurs suivantes :

X	H	CH_3	Csp_2
E_X	2,1	2,50	2,70

- Tableau n° I -

Produits	E_X	$^3J_{cis}$ Hz.	$^3J_{trans}$ Hz	E_c	E_t
$CH_3CH{=}CH{-}SiMe_3$ **55** **56**	2,50	14,5	18,75	1,27	1,23
$CH_3{-}CH{=}CH{-}GeMe_3$ (8)	2,50	13,2	19,2	1,53	1,47
$CH_3{-}CH{=}CH{-}SnMe_3$ (8)	2,50	14,2	*	1,31	
$CH_2{=}CH{-}SiMe_3$ **47**	2,1	14,6	20,4	1,65	1,63
$CH_2{=}CH{-}GeMe_3$	2,1	13,6+	20,07+	1,81	1,69
$CH_2{=}CH{-}SnMe_3$ ++	2,1	13,2	20,3	1,87	1,68
$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}SiMe_3$ **53** **54**	2,7	15	18,97	1,05	1,58

* Les deux protons ont le même déplacement chimique.
+ Ces valeurs correspondent à $(CH_2{=}CH)_4Ge$. ref.11.
++ ref.9. Ces valeurs correspondent à $(CH_2{=}CH)_4Sn$.

On trouve des électronégativités beaucoup trop faibles. Nous avons pensé que cela venait peut-être des effets de solvant. En effet, les valeurs utilisées par SCHAEFER et coll.(2) n'étaient pas toutes obtenues avec les mêmes solvants. Nous avons, par suite, pensé qu'une relation entre le rapport J_{trans}/J_{cis} et la demi-somme des électronégativités des substituants, ne présenterait pas cette difficulté, car J_{cis} n'a guère de raison d'être plus sensible (ou inversement) que J_{trans} aux effets de solvant.

Nous avons repris les valeurs de J données par SCHAEFER et coll.[2], et nous avons trouvé la relation linéaire suivante :

$$J_{trans}/J_{cis} = 1,04 \left(\frac{E_X+E_Y}{2}\right) - 0,77$$

qui conduit alors aux électronégativités des groupes $M\text{-}Me_3$ (M=Si, Ge, Sn), rassemblées dans le tableau n°2.

- Tableau n°2 -

Produits	J_{trans}/J_{cis}	$(E_X+E_Y)/2$	E_X	E_Y
$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}SiMe_3$	1,29	1,99	2,50	1,5
$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}GeMe_3$	1,45	2,13	2,50	1,8
$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}SnMe_3$	*	-	-	-
$CH_2{=}CH\text{-}SiMe_3$	1,4	2,08	2,1	2,06
$CH_2{=}CH\text{-}GeMe_3$	1,48+	2,16	2,1	2,22
$CH_2{=}CH\text{-}SnMe_3$	1,54++	2,22	2,1	2,34
$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}SiMe_3$	1,26	1,96	2,7	1,22

* Les deux protons ont même déplacement chimique dans le dérivé *trans*.

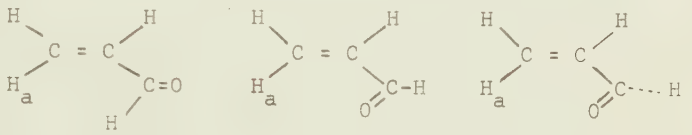
+ tiré de $(CH_2{=}CH)_4Ge$. ref.11 .

++ ref.9.

On aboutit, cette fois, pour les dérivés vinyliques à des valeurs acceptables de l'électronégativité dont on peut, cependant,dire qu'elles sont un peu plus élevées que cc qui est le plus souvent admis (1,8 à 2,0).

Dans le cas des dérivés du propène et du styrène, il n'en est pas de même. Il serait hasardeux d'invoquer un effet électronique. Il s'agit plutôt d'un effet de conformation des

substituants. D'autant que MACIEL et coll.[10] ont montré que J_{cis} était quatre fois plus sensible que J_{trans} aux effets de conformation du substituant, surtout lorsque celui-ci pouvait utiliser soit une orbitale vacante, soit des électrons π. Par exemple, dans $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$, on calcule [10] :



J_{trans} :	25,69 Hz	26,63 Hz	27,00 Hz
J_{cis} :	9,95 Hz	10,68 Hz	11,86 Hz.

Si on remplace H_a par un substituant X (le groupe méthyle dans les propènes), l'encombrement de X défavorise la conjugaison de Y, J_{cis} est notablement augmenté, le rapport J_{trans}/J_{cis} sous-estimé et par suite on obtient une valeur trop faible pour E_Y.

Il serait intéressant de faire la part des électrons π et des électrons σ dans la variation de J_{trans} et de J_{cis}. Pour ce faire, le seul moyen est de voir quelles sont les relations entre les constantes ^3J et les paramètres σ_I et σ_R^o [12,13]. Il est évident,d'après les données du tableau n°3,qu'aucune relation de ce type n'a la moindre apparence de linéarité.

Cependant, on peut remarquer que si $\sigma_I-\sigma_R^o$ est grand, J_{trans}/J_{cis} est également grand. Dans cette optique, la valeur 1,39 obtenue pour $Y=SiMe_3$ prend toute sa signification. L'effet inductif donneur du silicium est important, et il a probablement toujours été sous-estimé, ne serait-ce que du fait de la différence d'électronégativité entre le silicium et le carbone, telle qu'elle apparaît dans l'échelle de PAULING[14]. On doit donc avoir un σ_I négatif et non négligeable, sûrement supérieur à 0,1.

Par contre, $\sigma_I-\sigma_R^o$ doit être très petit, ce qui exige

- Tableau n°3 -

Y	σ_I	σ_R°	$\sigma_I - \sigma_R^\circ$	J_{trans}/J_{cis}	$\Delta J_{15} - \Delta J_{23}$
F	+0,51[a]	-0,34	+0,85	2,75	1,44
OMe	+0,30[b]	-0,41	+0,71	2,19	-
Cl	+0,47[b]	-0,20	+0,67	2,06	-
Br	+0,45[b]	-0,19	+0,64	2,07	-
I	+0,40[b]	-0,12	+0,52	2,0	-
NO_2	+0,64[a]	+0,19	+0,46	2,0	1,10
CN	+0,52[a]	+0,14	+0,38	1,52	0,25
CF_3	+0,41[a]	+0,13	+0,28	1,57	-
CHO	+0,30[a]	+0,26	+0,04	1,75	0,44
Me	-0,05[c]	-0,15	+0,10	1,68	0,51
Li	-	-	-	1,24	-0,50
Vy	-	-	-	1,675	-
$SiMe_3$	d	-	-	1,39	-

a) ref.12 ; b) réf.13 ; c) réf.14 ; d) σ_m = -0,121 (réf.14)

un σ_R^o négatif, qui doit faire intervenir la participation des orbitales *d*.

Les effets inductif (I) et résonant (R) des groupes monovalents sont parfois mieux distingués en série aromatique qu'en série éthylénique. Le caractère amorti du premier, faisant du second le propre de la position *para*.

On peut donc comparer J_{trans}/J_{cis} à des couplages observés dans des benzènes monosubstitués ou à des rapports, ou à des différences entre ceux-ci. Nous avons, quant à nous, remarqué et cela ressort du tableau n°3, que J_{trans}/J_{cis} varie en gros comme $\Delta J_{15}-\Delta J_{23}$ où ΔJ_{ij} représente la variation de J_{ij} par introduction, dans la molécule de benzène du substituant X. Les valeurs numériques sont tirées de la référence 10b.

Qu'en conclure ? ΔJ_{15} est la résultante d'un effet I et d'un effet R important, tandis que ΔJ_{23} est le reflet de l'effet résonant de Y. Il semble donc que J_{trans} varie plutôt comme ΔJ_{15} et J_{cis} comme ΔJ_{23}, ce qui revient à dire que J_{cis} est plus sensible que J_{trans} à la répartition des électrons π. On observe, en tous cas, que la différence entre les valeurs extrêmes de J_{cis} (7,15) est plus grande que celle qui existe pour J_{trans} (6,25). Cette hypothèse est en accord avec les calculs théoriques de MACIEL et coll.[10] qui montrent que dans les dérivés éthyléniques, J_{cis} est plus sensible à la conformation de Y, ce qui est normal si dans ce cas, les effets de conjugaison sont prédominants. Cette remarque mériterait d'être développée par des méthodes de calcul séparant électrons σ et électrons π.

Ce type d'étude théorique a été tenté par BROWNLEE et TAFT[12], mais il n'y a pas assez de recoupement entre les valeurs calculées à priori et les valeurs mesurées, pour qu'une conclusion générale puisse être tirée.

REFERENCES.

(1) P.F.COX, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 380.

(2) T.SCHAEFER, H.M.HUTTON, Can.J.Chem., 1967, 45, 3153.

(3) L.PAULING, "Nature of the Chemical Bond." 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1960.

(4) W.GORDY, J.Chem.Phys., 1946, 14, 305.

(5) M.L.HUGGINS, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 41, 23.

(6) H.O.PRITCHARD, H.A.SKINNER, Chem.Rev., 1955, 55, 745.

(7) J.R.CAVANAUGH, B.P.DAYLEY, J.Chem.Phys., 1961, 34, 1099.

(8) D.SEYFERTH, L.G.VAUGHAM, J.Organometal.Chem., 1963, 1, 138.

(9) D.W.MOORE, J.A.HAPPE, J.Phys.Chem., 1961, 65, 224.

(10) G.E.MACIEL, J.W.McIVER,Jr., N.S.OSTLUND, J.A.POPLE, J.Amer.Chem.Soc. a) 1970, 92, 4497; b) ibid. 4506.

(11) S.CAWLEY, S.S.DANYLUCK, Can.J.Chem., 1968, 46, 2373.

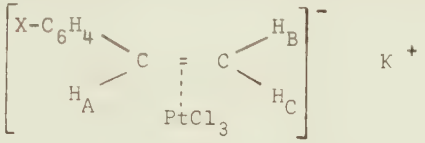
(12) R.T.C.BROWNLEE, R.W.TAFT, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 7007.

(13) J.SHORTER, Chem.in Britain, 1969, 5, 269.

(14) H.H.JAFFE, Chem.Rev., 1953, 53, 191.

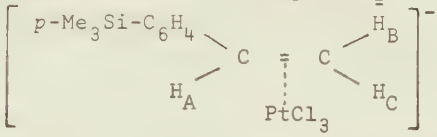
d) Etude de p-Me_3Si-C_6H_4-$CH{=}CH_2$ **50** *et du complexe chloroplatinique* **51**

KINUGASA et coll.[1] ont étudié des complexes du platine dérivés de styrènes *para*-substitués de formule générale :



où X représente des substituants donneurs ou attracteurs d'électrons. Les déplacements chimiques des protons éthyléniques (H_A, H_B, H_C) dans le complexe ont été reliés aux constantes σ de Hammett des substituants X.

L'étude du spectre du complexe $\underline{1}$:



51

pouvait donc permettre d'étudier l'interaction qui existe entre l'atome de silicium et un noyau phényle.

RESULTATS

Le spectre de $\underline{1}$ est de type ABC [2] ; cependant les raies correspondant à chaque proton sont nettement séparées (figure dans l'annexe) et leur attribution est immédiate.

En effet, le couplage *trans* vicinal de H_A avec H_B est plus grand que le couplage *cis* vicinal de H_A avec H_C. Le proton H_A présente deux grands couplages : $J_{AB} >> J_{AC}$, donne quatre raies distinctes et apparait à champ plus faible que H_B et H_C. Les protons H_A, H_B, H_C, présentent en outre un couplage avec le platine dont l'isotope ^{195}Pt a un spin 1/2 et une abondance naturelle de 33,7%.

Les paramètres du spectre RMN de $\underline{1}$ sont rassemblés dans le tableau 1, où figurent également les données relatives au coordinat libre $\underline{2}$, au styrène libre $\underline{4}$ et au complexe $\underline{3}$.

Par rapport aux protons du coordinat libre, les protons éthyléniques, après complexation résonnent à des champs plus forts, et les constantes de couplage diminuent.

Les spectres ont été enregistrés en solution 0,3 molaire dans l'acétone d_6. Le TMS était utilisé comme référence interne.

Les déplacements chimiques, les constantes de couplage proton-proton et proton $-^{195}Pt$ sont comparables en grandeur à ceux des complexes des styrènes étudiés par KINUGASA et coll.[1], ainsi qu'avec les valeurs trouvées pour les complexes du platine des dérivés aliphatiques[3,4,5] où le carbone est lié au platine par une liaison σ utilisant une orbitale sp_3 du carbone.

-Influence de la complexation sur les déplacements chimiques.

Du point de vue déplacement chimique, on observe, après complexation[1], par rapport au ligand libre, un glissement vers les champs forts de 0,5 à 1,0 δ.

Dans certains complexes phosphoplatiniques, le déplacement correspondant est de 3 à 4 δ pour les quinones[6] et de 1,5 à 2,6 δ pour les oléfines[7]. Dans ce dernier cas, on invoque généralement une distorsion[8] du système éthylénique qui ne serait plus plan dans le complexe.

On note cependant que les protons H_B et H_C sont nettement les plus déplacés, et on peut se demander si la complexation ne porte pas à la fois sur la double liaison et sur le cycle.

-Influence du substituant en para.

Les effets électroniques des substituants en *para* sont généralement diminués après complexation des styrènes[1]. On peut interpréter ce phénomène en disant qu'il reflète la diminution du caractère π de la double liaison éthylénique par complexation.

- Tableau 1 -

Paramètres RMN des styrènes et de leurs complexes chloroplatiniques.

		δ^e_A	δ^e_B	δ^e_C	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{Pt-A}	J_{Pt-B}	J_{Pt-C}
4	$H\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$ (a)	404,9	347,8	313,2	17,7	11	1,1	-	-	-
3	$p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$	405,75	345	312	17,6	11,25	1,5	-	-	-
2	$H\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$ (a) $PtCl_3$	372,6	290,9	252,4	13,8	8,5	0,7	74	61	69
1	$p\text{-}Me_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$	369,75	289,5	250,5	13,5(c)	8,25(c)	-(b)	75,5(d)	61(d)	70(d)

(a) Ref.1

(b) En-dessous des limites de résolution dans les conditions d'enregistrement.

(c) JEOL C 60H.

(d) VARIAN HA 100 .

(e) Un nombre positif indique un déplacement du côté des champs faibles par rapport au T.M.S.

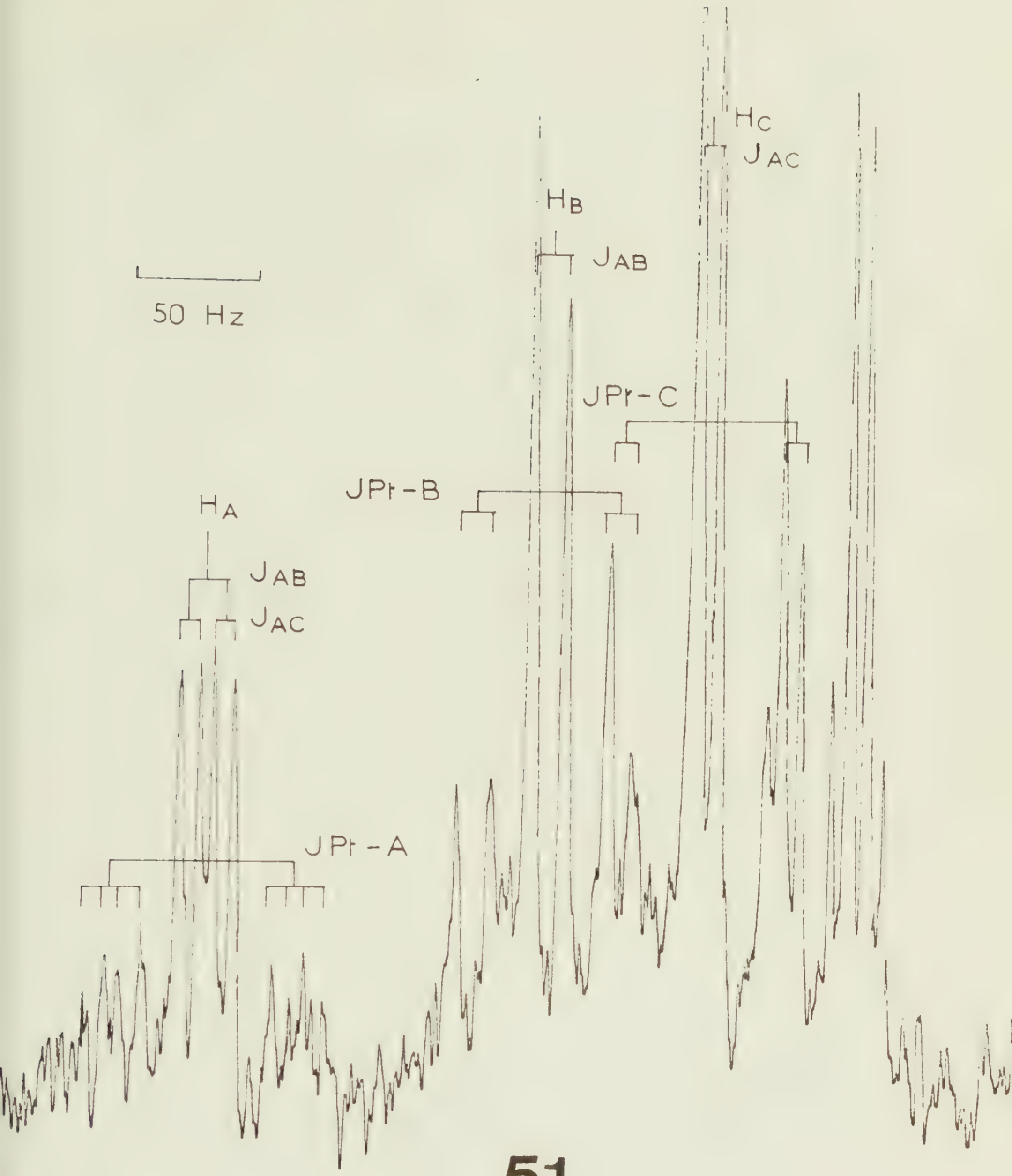
Dans le cas du proton H_A qui est lié directement au cycle, l'effet de la complexation doit être moindre. Si on appelle $\Delta\delta$ la variation du déplacement chimique d'un proton donné par complexation, on mesure effectivement :

$\Delta\delta_A \simeq 30$ Hz $\quad \Delta\delta_B$ et $\Delta\delta_C \simeq 60$ Hz.

De plus, le changement de densité de charge sur l'atome de carbone en α du cycle, qui porte H_A, sous l'effet des substituants donneurs ou attracteurs placés en *méta et para*, peut, en partie, être contrebalancé par le fait de favoriser ou de défavoriser la formation du complexe. Il s'ensuit que l'effet des substituants sur le déplacement chimique de H_A est peu important. δH_A est pratiquement indépendant du substituant X [1], et un graphe $\delta H_A = f(\sigma_X)$ est une droite de pente à peu près nulle, inutilisable pour déterminer $\sigma_p(SiMe_3)$. Cette constante a été déterminée à partir des droites représentant δH_B et δH_C en fonction de la constante σ_p de X obtenues par KINUGASA et coll.[1] (voir plus bas).

-Couplage Platine 195-Hydrogène.

Si on examine les couplages, on trouve $J^{195}Pt\text{-}H \simeq 70$ Hz. Dans les deux cas évoqués ci-dessus, on observe des couplages de 56-60 Hz [7] et de 27 Hz [6]. Dans les complexes où il y a une liaison Pt-H de type sp_3, J est de l'ordre de 70 à 80 Hz [3,5]. Les constantes de couplage $J_{H\text{-}Pt}$ relativement grandes observées dans les complexes des oléfines ont été interprétées par BRATERMAN [9] comme étant dues à ce que les atomes de carbone en α et β passent de l'hybridation sp^2 à sp^3. On a donc ici, une interaction particulièrement importante qui laisse penser que les liaisons que forme le platine ont un caractère *s* très marqué, qui ne peut être obtenu que par combinaison des orbitales σ et π du coordinat, qui s'accommode mal d'un système plan. Cependant, il faut en ce domaine, être prudent, car la distance Pt-H et l'angle Pt-C-H sont aussi des facteurs importants


50 Hz
HA
JAB
JAC
JPt-A
JPt-B
JPt-C
HB
JAB
HC
JAC

bien que non indépendants du précédent [10]. La grande différence observée, dans les couplages, et aussi dans les déplacements chimiques entre H_A et H_B est assez surprenante. Même si on tient compte de ce que l'un est *cis* et l'autre *trans* par rapport au noyau phényle, la différence de déplacement chimique due au courant de cycle ne pourrait dépasser 0,5 ppm [11]. Une interprétation basée sur la distance entre les protons et l'atome de platine [12,13] parait plus plausible, surtout en raison de la coïncidence entre les δ et les J^{195}Pt-H.

-Interprétation des valeurs obtenues pour les déplacements chimiques (δH_B et δH_C) et les constantes de couplage dans le cas où X=$SiMe_3$.

KINUGASA et coll.[1] ont trouvé, aussi bien dans le coordinat libre que dans le complexe, entre δ(H_A, H_B ou H_C) et la constante σ de HAMMETT du substituant X, des relations linéaires qui sont rassemblées dans le tableau 2.

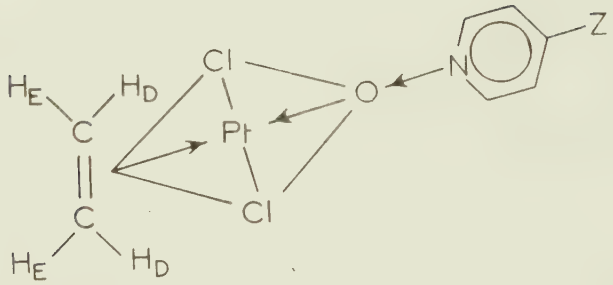
- *Tableau 2* -

δ_H = a σ+ b	Ligand libre		complexe	
	a	b	a	b
H_A	12,94	404,5	*	*
H_B	22,8	345,9	9,73	288,8
H_C	23,46	311,9	13,41	251,13

*δH_A est à peu près constant.

En utilisant ces relations, on peut déterminer σ_p du groupe $SiMe_3$ pour lequel nous avons trouvé σ_p = -0,05. On peut utiliser le même raisonnement que BRATERMAN [9] pour

les complexes du type suivant :



où Z représente un substituant électron-attracteur. Dans ce cas, la présence de Z a pour résultat d'augmenter le caractère *s* de la liaison platine-coordinat, il s'ensuit une augmentation de $J_{H_D\text{-}Pt}$ et de $J_{H_E\text{-}Pt}$.

De plus, il a été suggéré [9] que les atomes de la double liaison pouvaient se rehybrider de la même façon que dans le cyclopropane et qu'il y aurait perte de la planéité du système éthylénique. Si donc, le groupe $-SiMe_3$ est donneur, il augmente le caractère π de la double liaison du coordinat libre et par suite stabilise le complexe avec le platine ; la liaison de type σ, C-Pt, doit être plus forte et plus courte. On doit donc observer une augmentation de la constante de couplage par rapport au dérivé non substitué, ceci par l'augmentation du caractère *s* de la liaison carbone-platine. C'est ce que l'on observe effectivement :

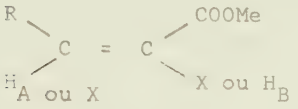
	$X=SiMe_3$	X=H
J_{H_A-Pt}	75,5 Hz	74 Hz
J_{H_B-Pt}	61 Hz	61 Hz
J_{H_C-Pt}	70 Hz	69 Hz.

REFERENCES.

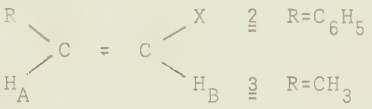
(1) T.KINUGASA, M.NAKAMURA, H.YAMADA, A.SAIKA, Inorg.Chem., 1968, 7, 2649.
(2) GURUDATA, J.B.STOTHERS, J.D.TALMAN, Can.J.Chem. 1967, 45, 731.
(3) J.A.S.SMITH, J.Chem.Soc., 1962, 4736.
(4) C.R.KISTNER, J.H.HUTCHINSON, J.R.DOYLE, J.C.STORBIE, Inorg.Chem., 1963, 2, 1255.
(5) S.F.A.KETTLE, J.Chem.Soc., 1965, 6664.
(6) S.CENINI, R.UGO, G.LA MONICA, J.Chem.Soc., 1971, 3A, 416.
(7) S.CENINI, R.UGO, G.LA MONICA, J.Chem.Soc., 1971, 3A, 410.
(8) S.F.A.KETTLE, Inorg.Chem. 1967, 1, 303.
(9) P.S.BRATERMAN, Inorg.Chem., 1966, 5, 1085.
(10) M.ORCHIN, P.J.SCHMIDT, Coordination Chem.Rev., 1968, 3, 345.
(11) C.E.JOHNSON, Jr., F.A.BOVEY, J.Chem.Phys., 1958, 29, 1012.
(12) H.P.FRITZ, K.E.SCHWARZHANS, D.SELLMAN, J.Organometal.Chem., 1966, 6, 551.
(13) R.LAZZARONI, C.A.VERACINI, J.Organometal.Chem., 1971, 33, 131.

e) Détermination des constantes : σ_p, σ_I et σ_R du groupe $SiMe_3$ dans les composés : C_6H_5-CH=CH-$SiMe_3$, trans **53**
CH_3-CH=CH-$SiMe_3$, trans **55** .

KASIWAGI et coll.[1] ont étudié en RMN les cinnamates de méthyle substitués en α ou en β : 1, les styrènes substitués en β : 2 et également les propènes[2] substitués en 1 : 3.



1



2 R=C_6H_5

3 R=CH_3

Ils ont trouvé des corrélations linéaires entre le déplacement chimique des protons H_A (*trans* par rapport au substituant) et les constantes σ_p de HAMMETT de ces mêmes substituants. Les résultats semblent montrer que, dans ces séries, lorsque la double liaison, peut se conjuguer avec un autre groupement résonant tel que le noyau phényle ou un autre groupe méthyle donneur par hyperconjugaison, les protons de la double liaison ont, en ce qui concerne leurs paramètres de RMN, un comportement analogue à celui des protons du cycle benzénique[3,4].

Dans le cas des systèmes étudiés par KASIWAGI et coll.[1,2] de formule générale R-CH_A=CH_B-X, avec R=C_6H_5 ou CH_3 et X=H, Cl, NO_2, CH_3, CN, CO_2R, etc...., la double liaison se conjugue non seulement avec le noyau phényle ou le méthyle, mais également avec le substituant X. On a pensé, d'autre part, que l'influence des substituants sur les déplacements chimiques, peut provenir de l'anisotropie de susceptibilité magnétique des liaisons C_{sp^2}-substituant X, et de l'anisotropie diamagnétique exercée à longue distance par le noyau phényle.

En fait, SPIESECKE et SCHNEIDER [5], qui ont étudié le spectre de RMN des benzènes monosubstitués, ont montré que les déplacements chimiques des protons *ortho* sont contrôlés par la polarité des substituants qui influence la distribution électronique et par des effets d'origine purement magnétique : anisotropie et contributions paramagnétiques.

Cependant, dans le cas des substituants tels que OCH_3, H, F, Cl, Br, CHO, NO_2, les déplacements chimiques des protons *ortho* donnent une relation linéaire satisfaisante avec les déplacements chimiques des protons *para*. Les facteurs précédents ont donc une influence assez faible.

Les déplacements chimiques des protons H_A dans les styrènes β substitués et les propènes-1 substitués, sont donc surtout influencés par les effets polaires des substituants. Les déplacements chimiques des protons *ortho* des benzènes monosubstitués et des protons β des oxydes de pyridines substituées en *para* [5] donnent une excellente corrélation linéaire avec les déplacements chimiques des protons H_A des β styrènes et des propènes-1 substitués obtenus par KASIWAGI et coll.[2]. Ce qui montre que dans ces derniers systèmes, les modes de transmission des effets polaires sont identiques à ceux des systèmes benzéniques. Ceux-ci ne sont donc pas particuliers au noyau phényle, mais sont applicables aussi à des structures carbonées présentant une certaine extension de la conjugaison.

Nous avons étudié les spectres de RMN des triméthylsilyl-β styrènes $C_6H_5-CH_A=CH_B-SiMe_3$, *cis et trans*, et des triméthylsilyl-1 propènes, $CH_3-CH_A=CH_B-SiMe_3$, *cis et trans*, en solution à 10% dans CCl_4.

Les protons de la double liaison donnent un spectre du type AB. Les déplacements chimiques ont été déterminés par la méthode habituelle à ce genre de spectres [6]. Les valeurs

obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

- *Tableau I* -

Produits		$\tau^{*}_{H_A}$	$\tau^{*}_{H_B}$	τ^{*}_{Ph-H}
$C_6H_5-CH_A=CH_B-SiMe_3$	*trans* **53**	3,25	3,66	2,55
$C_6H_5-CH_A=CH_B-SiMe_3$	*cis* **54**	2,7	4,22	2,81
				τ_{CH_3-H}
$CH_3-CH_A=CH_B-SiMe_3$	*trans* **55**	4,03	4,4	8,21
$CH_3-CH_A=CH_B-SiMe_3$	*cis* **56**	3,73	4,60	8,25

* Unité τ . TMS référence interne (τ=10) - cette échelle a été utilisée pour faciliter les comparaisons avec les résultats de KASIWAGI [1,2] - JEOL C 60H.

En utilisant les relations linéaires ci-dessous,* trouvées par KASIWAGI [1,2], entre τ_{H_A} et σ_p [7], nous avons trouvé $\sigma_p(SiMe_3) \simeq +0,12$, aussi bien dans le triméthylsilyl-β styrène *trans* (τ_{H_A}=3,25) que dans le triméthylsilyl-1 propène *trans* (τ_{H_A}=4,03).

Les dérivés *cis* correspondants ont été synthétisés pour comparer leurs déplacements chimiques avec ceux des dérivés *trans* et surtout lever toute ambiguïté quant à la configuration des composés étudiés. Mais les valeurs de τ_{H_A} des dérivés *cis* ne sont pas comparables à celles des dérivés *trans*.

* styrènes : $\tau_{H_A} = -1,79\ \sigma_p + 3,46$
propènes : $\tau_{H_A} = -1,91\ \sigma_p + 4,27$

Les mêmes auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir une bien meilleure corrélation entre les τ_{H_A} et une combinaison linéaire de σ_I et σ_R proposée par TAFT [3] : 0,40 σ_I + 0,70 σ_R ; σ_I et σ_R représentant respectivement les effets inductif et résonant liés aux substituants dans les dérivés aromatiques.

En utilisant encore les données de la littérature[1,2], on obtient pour le triméthylsilyl-ß styrène *trans* (τ_{H_A}=3,25) et le triméthylsilyl-1 propène *trans* (τ_{H_A} =4,03) la valeur (1) : 0,40 σ_I + 0,70 σ_R = 0,05. Cela va nous permettre de calculer σ_R du groupe $SiMe_3$. On peut considérer que la valeur σ_I de $SiMe_3$ reste constante d'un composé à l'autre, puisque l'effet inductif σ_I dépend de la différence d'électronégativité entre le carbone sp^2 et le silicium. On peut donc prendre pour $SiMe_3$, la valeur σ_I = -0,12 déterminée par TAFT et coll.[3]. Ce qui donne d'après (1) : $\sigma_R(SiMe_3)$ = +0,14, et comme $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$, on obtient $\sigma_p(SiMe_3)$ = + 0,02. On avait trouvé précédemment, $\sigma_p(SiMe_3)$ = +0,12, mais la corrélation $\tau_{H_A} = f(0,40\ \sigma_I + 0,70\ \sigma_R)$ est bien meilleure que $\tau_{H_A} = f(\sigma_p)$ et la deuxième valeur est probablement plus exacte. De toute façon, les deux valeurs obtenues : +0,12 et +0,02, montrent que $SiMe_3$ possède un léger effet électron-attracteur par résonance. Ce qui ne peut être expliqué que par l'intervention des orbitales *d* vides du silicium et par l'existence d'une liaison (pπ-dπ) entre les atomes Si et C_{sp^2}.

On peut maintenant justifier le fait que le rôle essentiel dans la variation de τ_{H_A} soit attribué aux effets électroniques. KASIWAGI et coll. [2] ont trouvé une relation linéaire entre τ_{H_A} ou τ_{H_B} dans les propènes 3 et les styrènes 2. Ces deux protons sont dans des situations très différentes vis-à-vis d'interactions liées à des facteurs tels que la distance ou l'orientation par rapport à un centre

d'anisotropie. Si on applique ces relations aux composés siliciés, en partant de τ_{H_A} dans le propène (τ_{H_A}=4,03) on obtient pour τ_{H_A} dans le styrène correspondant 3,2 contre 3,25 trouvé expérimentalement. En opérant de même sur le proton H_B on trouve à partir de τ_{H_B} = 4,4 dans le propène *trans*, τ_{H_B} = 3,65 dans le styrène, contre 3,66 mesuré. La très bonne coincidence de ces valeurs montre que les effets électroniques sont prédominants quant aux déplacements chimiques et permet d'exclure les effets d'anisotropie magnétique provenant aussi bien du cycle aromatique que du substituant X.

REFERENCES.

(1) H.KASIWAGI, J.NIWA, Bull.Chem.Soc.Japan, 1963, 36, 410.

(2) H.KASIWAGI, J.NIWA, Bull.Chem.Soc.Japan, 1963, 36, 405.

(3) H.S.GUTOWSKY, D.W.McCALL, B.R.McGARVEY, L.H.MEYER, J.Amer.Chem.Soc. 1952, 74, 4809.
R.W.TAFT,Jr., I.C.LEWIS, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 1045.
R.W.TAFT, Jr., I.C.LEWIS, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 80, 2436.

(4) Y.YUKAWA, Y.SAKAI, K.KABAZAWA, Memories of scientific and industrial research, Osaka Univ., 1960, 17, 185.

(5) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 731.

(6) R.H.BIBLE, Interpretation of NMR spectra, Plenum Press, New-York 1965, p.83.

(7) C.G.SWAIN, E.C.LUPTON, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 4328.

f) Etude par RMN du triméthylsilyl-endo-3 bicyclo(2.2.1) heptène-1 : Electronégativité de $SiMe_3$. **60**

Les spectres de RMN des dérivés du norbornène ont été l'objet d'un grand intérêt. Ceci parce que leur géométrie rigide permet d'étudier les influences électroniques sur les différents paramètres : constantes de couplage et déplacements chimiques, sans que ceux-ci soient tributaires de variations notables dans la géométrie. Et ceci est très important car,si l'influence de la géométrie et en particulier des angles dièdres des liaisons sur les constantes de couplage vicinales ou géminales est un phénomène bien connu, l'influence de l'électronégativité est beaucoup moins appréhendée.

Cependant, ces composés, bien que relativement symétriques, donnent des spectres très complexes dont on ne pouvait jusqu'alors pas tirer grand chose concernant la structure moléculaire. L'analyse des spectres ne pouvait être effectuée que par de délicates expériences de découplage [1,2] ou au prix de deutérations spécifiques [3] ou d'approximations osées [4]. L'utilisation de champs très élevés ou de réactifs complexants appropriés [5] (sels d'europium) permet maintenant de clarifier considérablement le problème et d'obtenir aisément une foule d'informations.

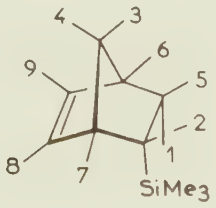
Nous nous sommes,bien entendu, intéressés aux triméthylsilylnorbornènes et en particulier, pour des raisons qui seront exposées ultérieurement, à l'isomère *endo*.

Les spectres de RMN à 60 MHz, ainsi que celui du mélange *endo + exo*, sont donnés en annexe. Il est évident qu'ils défient toute analyse. Le spectre à 300 MHz est par contre analysable au premier ordre pour la plupart des protons. Il se posait évidemment le problème d'attribuer à chaque proton le signal qui lui revenait et pour ce faire, le procédé le

plus classique est d'utiliser les données de la littérature. Malheureusement, les travaux publiés s'appuient tous les uns sur les autres pour les attributions en invoquant des règles du genre : "le proton ponté *syn* par rapport à la double liaison sort toujours à champ faible par rapport au proton *anti*. Les protons *endo* sortent toujours à champ plus fort que les protons *exo*. Les protons *endo* ne sont pas couplés avec les protons en tête de pont ...".

Les structures des produits sont le plus souvent établies sur la base de la stéréosélectivité des réactions d'addition de type DIELS ALDER, sélectivité déterminée par étude des spectres RMN des produits.

Nous nous sommes attachés à oublier ces pseudo-lois pour effectuer une analyse indiscutable du spectre, ceci d'autant plus que des attributions antérieures nous paraissent erronées. Nous utiliserons pour les protons, la numérotation suivante :



Elle ne correspond pas aux règles de nomenclature habituelles, mais à l'ordre des δ croissants, ce qui évitera d'utiliser pour les signaux RMN une numérotation différente.

Détermination de la structure

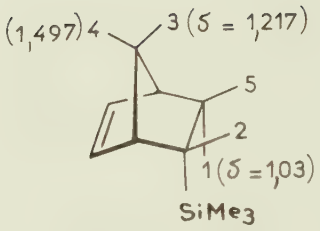
Le premier problème, si nous ne voulons pas introduire un cercle vicieux de plus, est de vérifier la structure du produit. Les seules hypothèses que nous ayons faites sont d'admettre :

- la validité de "la règle du w" relative aux couplages ^4J H-H à travers quatre liaisons σ. A notre connaissance, elle ne souffre pas d'exceptions indiscutables,
- que les protons pontés sortent à un champ relativement plus faible que les protons *endo*,
- et que la constante de couplage J_{gem} entre les protons pontés est d'environ 7,5 Hz. Ceci est appuyé par les données de la littérature qui ne sont pas sujettes, sur ce point, à des erreurs d'attributions de structures ou de signaux de RMN.

La preuve de la structure est facile à apporter : les protons *endo* sont couplés en w à l'un des protons pontés. Les signaux de ceux-ci sont aisément repérés par le fait qu'ils ne présentent qu'un grand couplage J_{gem} = 7,5 Hz et s'avèrent être les pics 3 et 4 à δ= 1,217 Hz et δ= 1,497 Hz.

Par irradiation du proton ponté *anti*, il ne doit rien se passer dans la région des protons *endo ou exo* (de δ=1 à δ=2). Par irradiation de l'autre signal, on doit alors voir se simplifier un ou deux signaux dans cette région suivant qu'il y a un ou deux protons *endo*. La figure 1 montre les expériences effectuées. Seul le signal 1 est perturbé quand on irradie 4, *il n'y a donc qu'un seul proton endo*, et 4 est bien le proton *syn* par rapport à la double liaison, ce qui est facile à vérifier : en irradiant 3 cela ne modifie que les signaux 6 et 7 attribuables aux protons en tête de pont. Cette simple expérience fixe la structure et attribue les signaux

suivants :



Aux deux protons *exo* correspondent les signaux 2 et 5. Comme l'effet fortement blindant de la liaison C-Si est connu, le signal à δ = 1,13 est attribué au proton géminé avec le silicium. Ceci est facile à vérifier : les règles de KARPLUS prévoient pour un couplage *exo-endo*, une valeur de 2 à 3 Hz. (angle de 120°) (figure 2), tandis qu'on a un couplage géminal entre le proton 1 et son jumeau de 12 Hz.environ. Si l'on irradie 1, on voit disparaitre dans le signal 2 (δ=1,13) une constante de couplage J de 5,5 Hz. Cette attribution est donc correcte et le signal restant δ = 1,945 est attribué au deuxième proton *exo* 5.

On pouvait arriver plus vite au même résultat, mais à l'aide de ce que nous avons qualifié de pseudo-lois.

Sur un spectre à 60 Hz, les signaux des protons en tête de pont sont confondus en un signal large à δ = 3,0. Si l'on irradie ce signal (figure 3), aucun changement visible ne se produit à l'extrême droite du pic. Comme les "protons *endo* ne sont jamais couplés aux protons en tête de pont", le signal qui apparait au champ le plus fort (δ= 1,03) est celui d'un proton *endo*.

fig 1

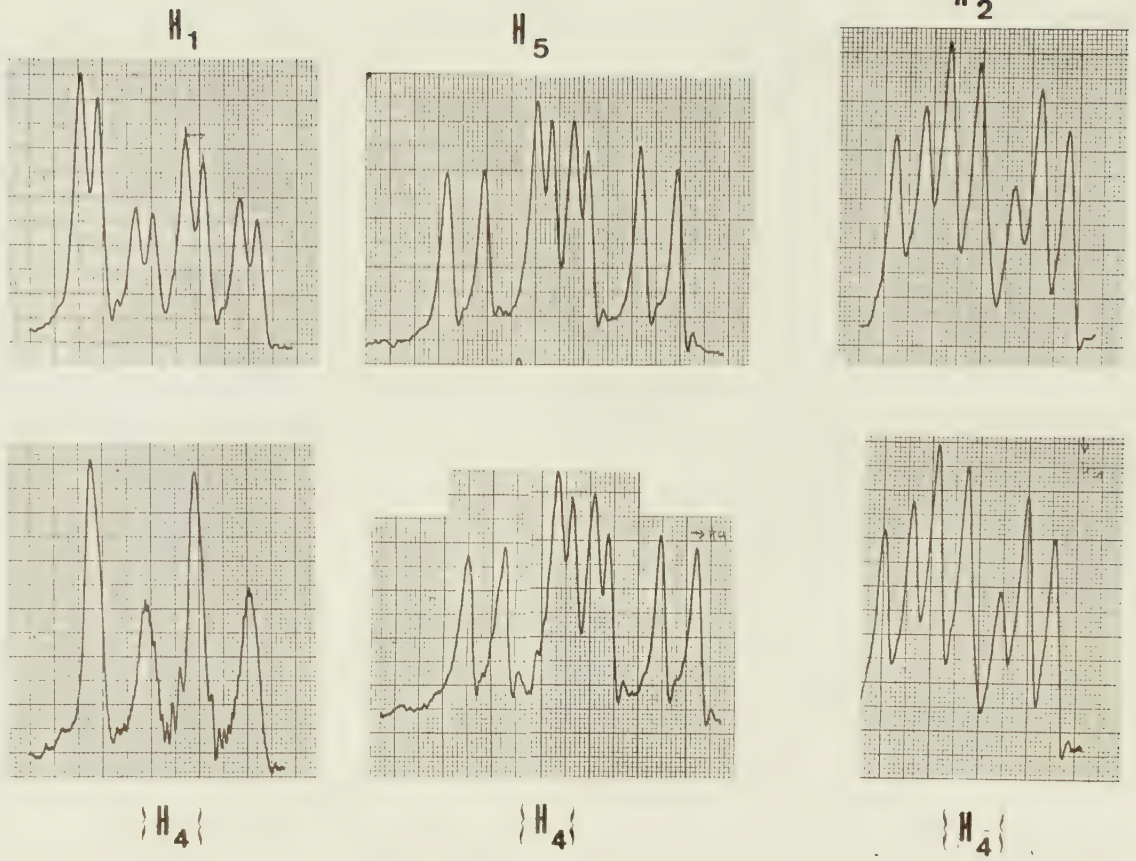
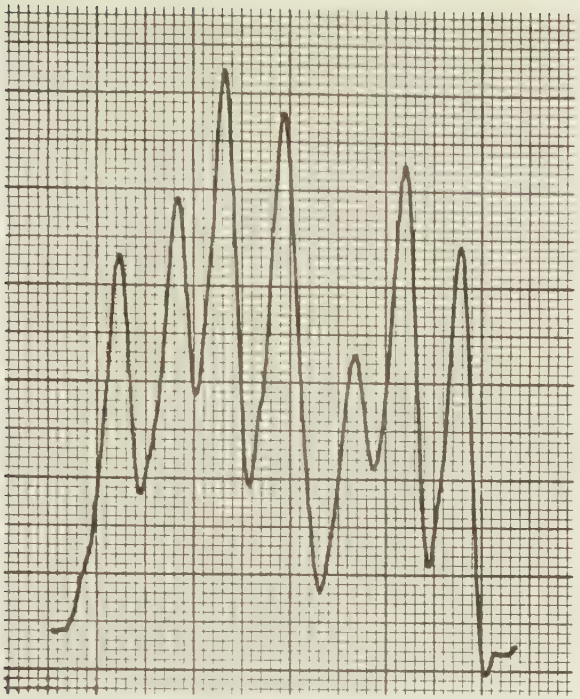


fig 2



H_2

H_1

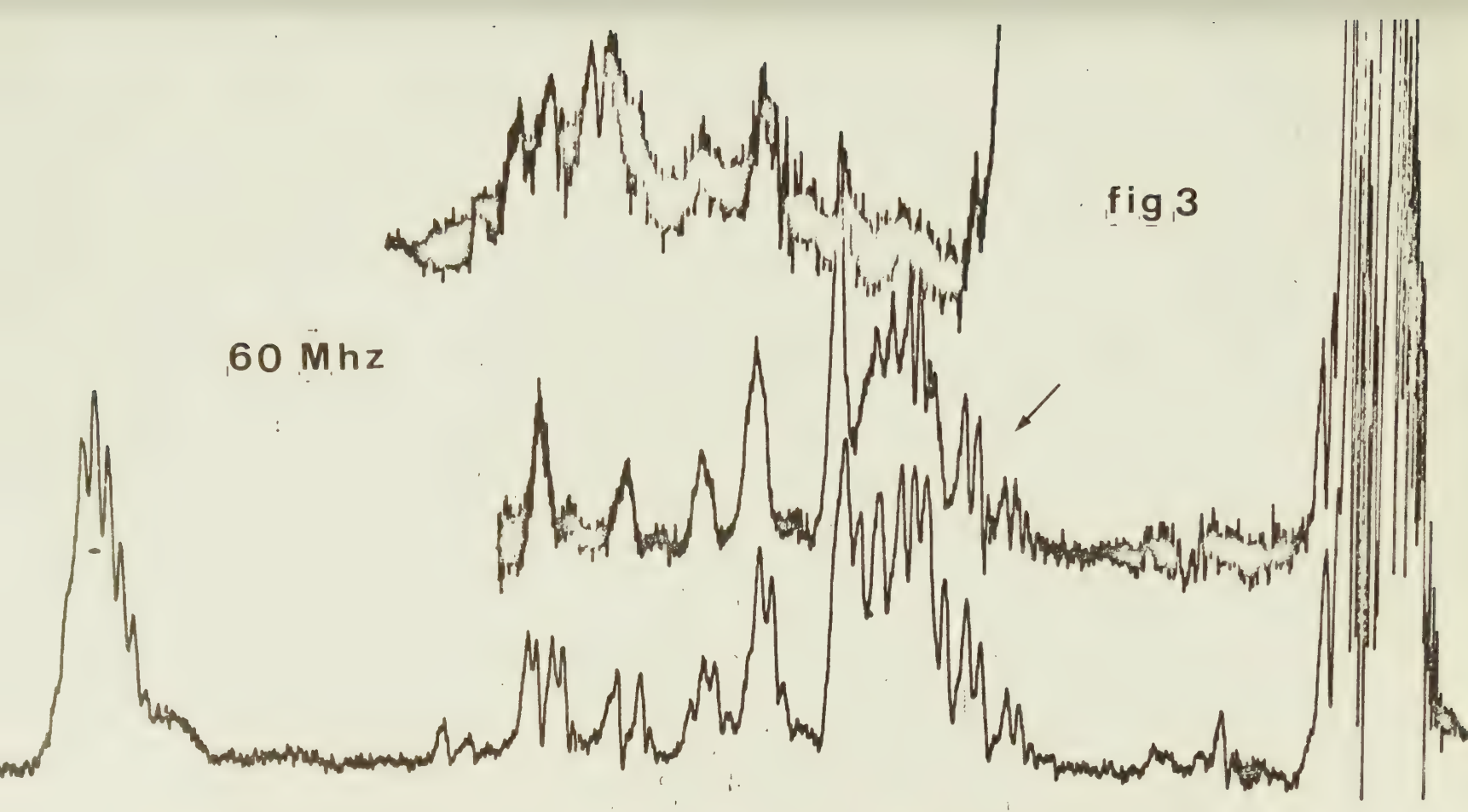
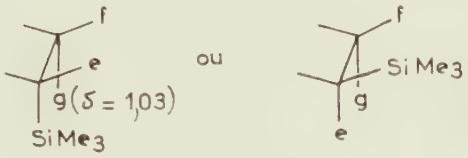


fig 3

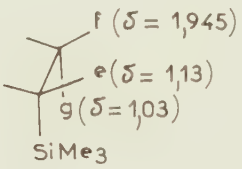
Le problème subsiste cependant quant à la structure du produit :



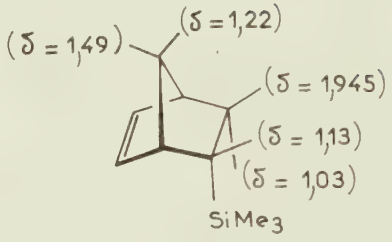
D'après VEDJS et coll.[5], les "protons *endo* sortent toujours à champ fort par rapport à l'*exo* correspondant" et la différence est de l'ordre de 0,5 ppm. Parmi les trois signaux litigieux : 1,03 ; 1,13 ;1,945, le troisième est donc dû à un proton *exo*.

Si l'on suppose que le groupe $SiMe_3$ est en position *exo*, il y a deux protons *endo*, et celui qui est géminé avec le silicium doit sortir beaucoup plus haut que l'autre (d'au moins 0,5 δ), ce qui n'est pas le cas ici, puisque l'on observe 1,03 et 1,13.

Si, maintenant, le groupe $SiMe_3$ est *endo*, il y a deux protons *exo* à 1,13 (ou 1,945) et à δ= 1,945 (ou 1,13). Le proton *exo* géminé par le silicium sort alors bien plus haut que celui qui est géminé à un autre proton (δ=1,945), qui lui-même sort bien plus bas que son voisin *endo* (δ= 1,03), on a alors :



Nous arrivons donc à ceci :



Il nous reste quatre signaux groupés par paires, chaque paire peut être attribuée, l'une aux protons éthyléniques (δ= 5,9 à 6,1), l'autre aux protons en tête de pont (δ= 2,9 à 3,1). Mais, il est plus difficile d'attribuer chaque signal à un proton précis. Irradier 1, 2 ou 5 et observer les signaux 6 et 7 n'est pas intéressant, car il reste tout de même, à chaque fois, de nombreux couplages. Mais, par contre, si l'on irradie 7, on voit se simplifier le signal 2, tandis que 5 se simplifie quand on irradie 6.

On confirme ce résultat en observant le signal 1 avec irradiation de 6 ; on voit alors disparaitre un petit couplage de 0,5 Hz (figure 4). Il n'y a plus d'ambiguité, on a :

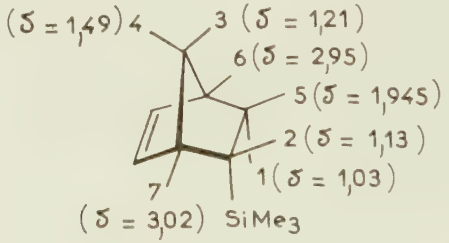
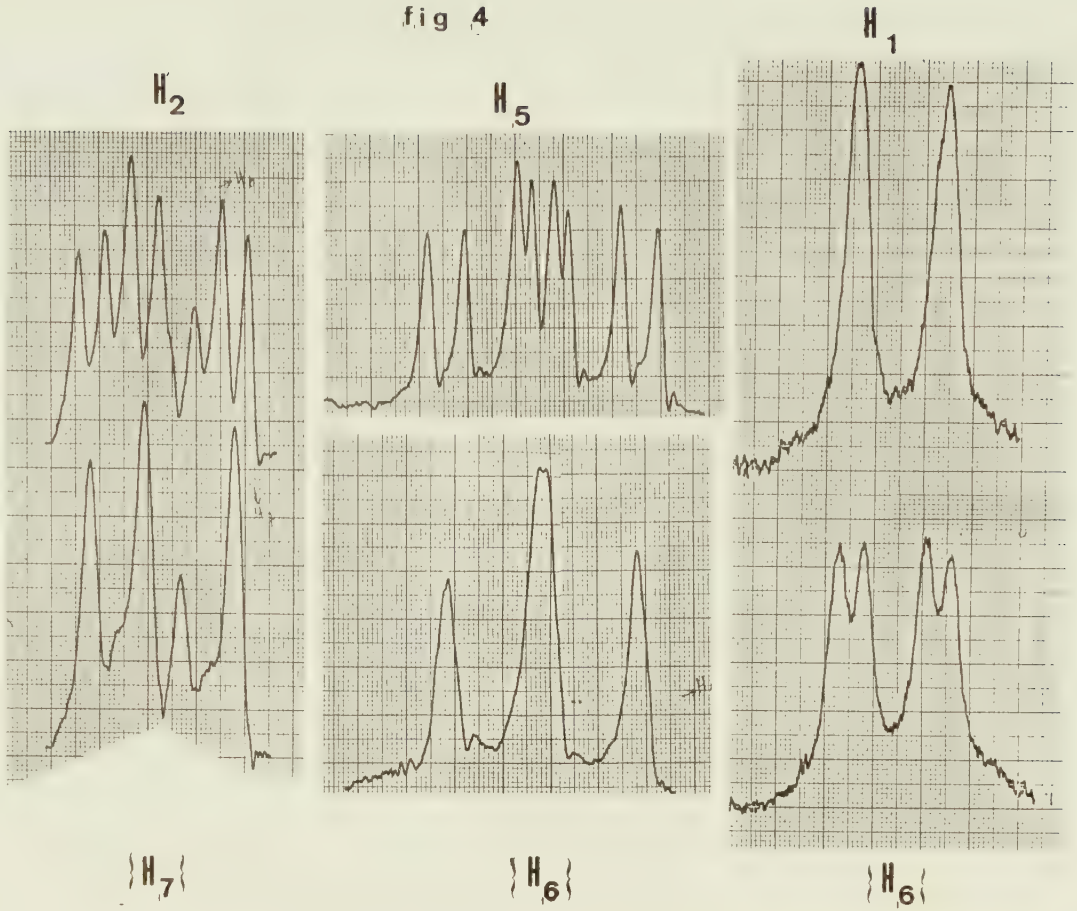
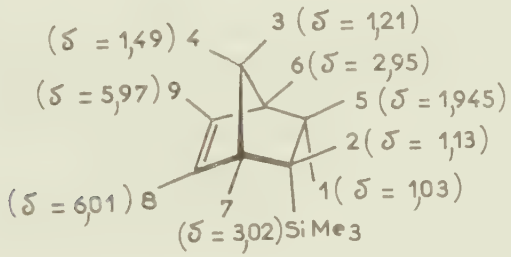


fig 4



Ceci est en accord avec l'effet blindant de la liaison C-Si. Nous pouvons maintenant nous appuyer sur cette attribution pour effectuer celle des signaux 8 et 9.

Si l'on irradie le signal 6, l'élément côté champ faible de la paire de signaux attribuée aux protons éthyléniques 8 et 9 se simplifie et c'est l'inverse, que l'on observe si l'on irradie 7 (figure 5). Tous les signaux sont maintenant attribués :



Les constantes de couplage sont alors très facilement déterminées, car à 300 ou à 250 MHz, tous les signaux, sauf ceux de 6 et 7,sont analysables au premier ordre. Les paramètres δ et J sont rassemblés dans le tableau I.

La résolution est telle que des couplages de l'ordre de 0,5 Hz sont nettement visibles, comme par exemple J_{16} dans le signal 1 (figure 6), et que la plupart des constantes sont déterminées à 0,05 Hz près.

On trouvera dans l'annexe les principaux signaux et leur analyse au premier ordre.

On notera que dans ces conditions, des couplages que l'on admet généralement comme n'existant pas, apparaissent, comme par exemple J_{16}=0,5 Hz (déjà cité), dans le spectre de la figure 5, mais également J_{96}=1,2 Hz qui d'ailleurs est un couplage de type allylique, dans le spectre de 9, qui parait plus grand que J_{87}. La largeur des signaux de 8 et 9 laisse d'ailleurs supposer l'existence de couplage J_{92}, J_{93} et J_{82}, J_{83}, de l'ordre de 0,4 Hz.

Par simulation du spectre sur ordinateur, on trouve aussi J_{67}=0,9 Hz.

Le couplage J_{16} a été confirmé en enregistrant un spectre INDOR. Cette technique, basée sur l'effet Overhauser, consiste à maintenir fixe la fréquence d'observation ν_1, tout en balayant la fréquence d'irradiation ν_2. S'il y a couplage entre l'observé et l'irradié, on obtient un signal de type dispersion. Sur la figure 7, on observe 1 et on balaye la zone 6,7. On confirme à la fois le couplage J_{16} et l'attribution du signal 6 et non 7 au proton en tête de pont voisin du proton 1. Le signal apparait pour ν_2 : 20 735 et la fréquence de résonance de 6 est 20 733 (lock à 20 000 Hz).

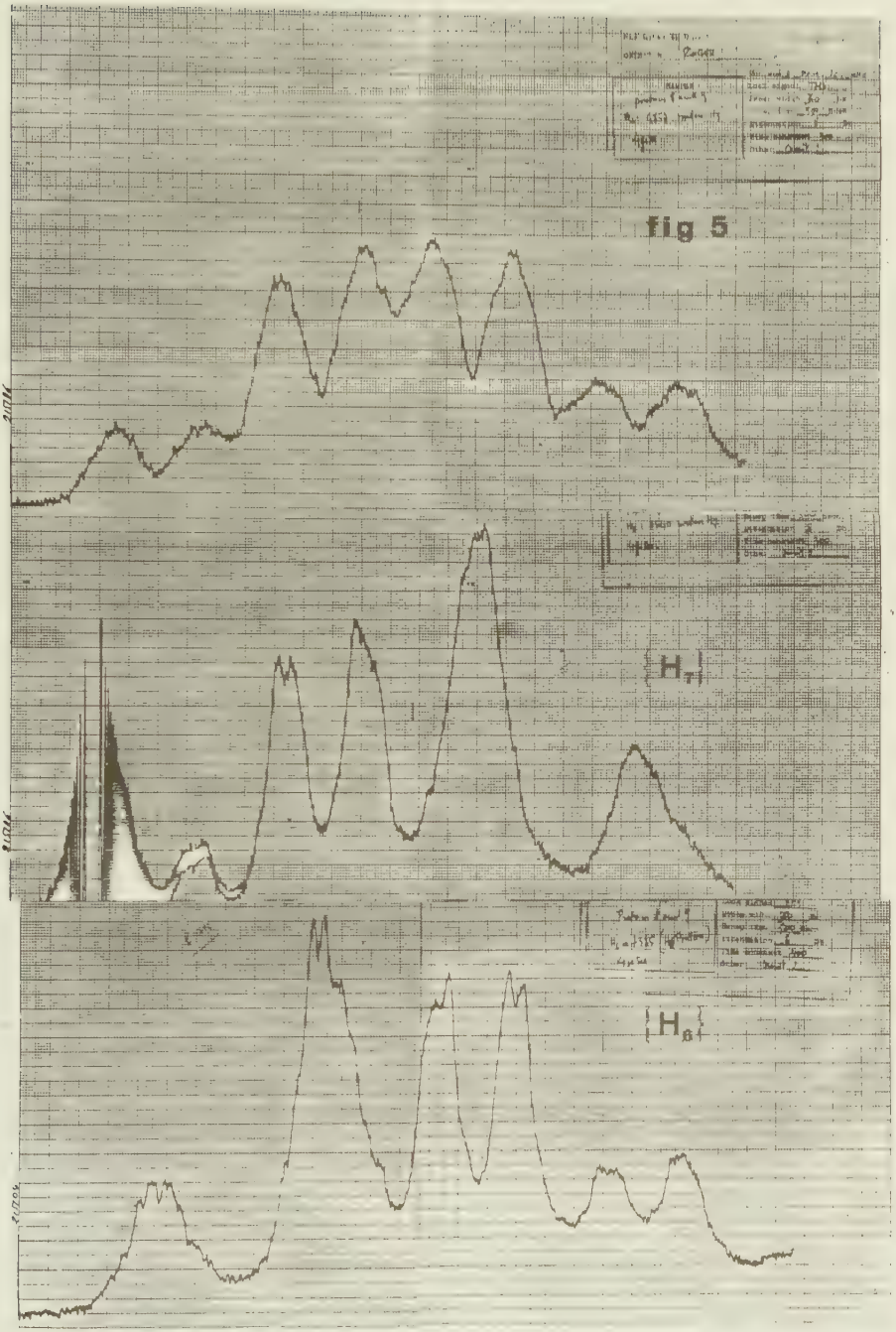


fig 5
H_7
H_8

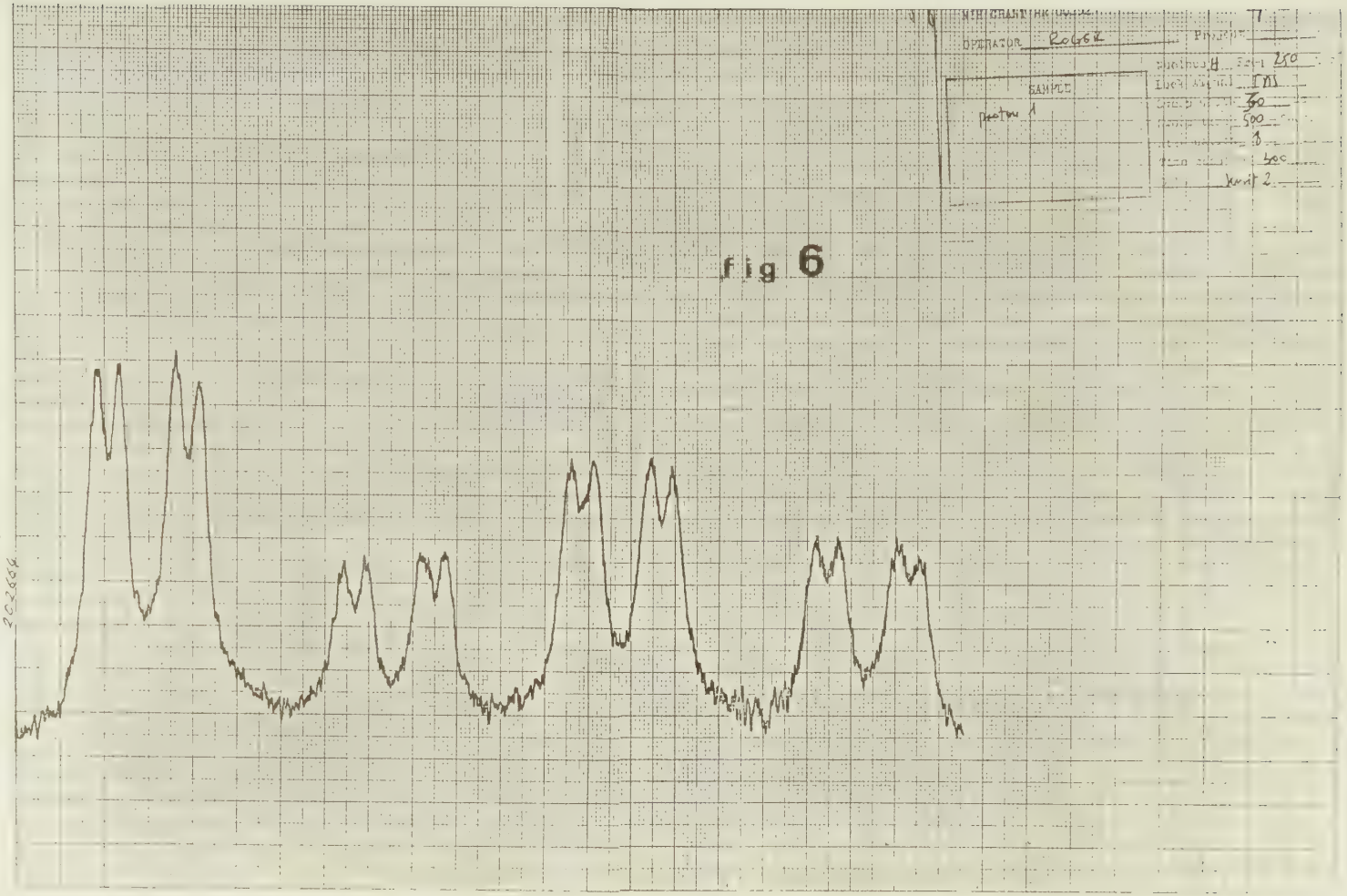
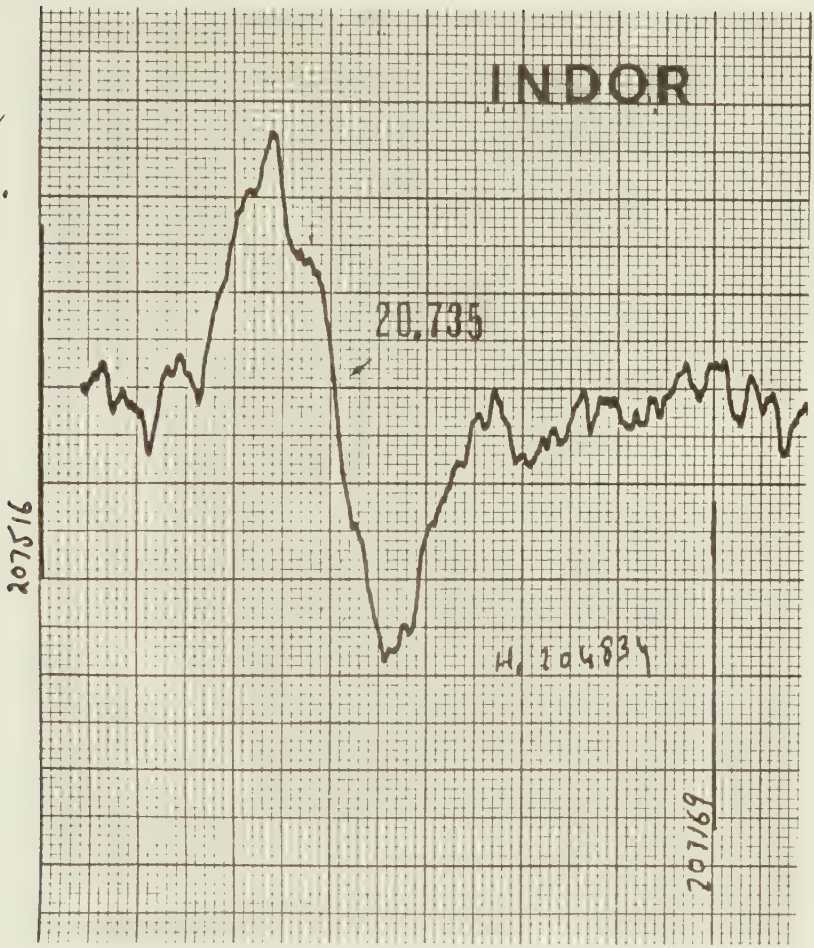


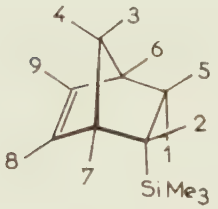
fig 6

fig 7



- Tableau I -

	δ(ppm)
1	1,03
2	1,130
3	1,217
4	1,497
5	1,945
6	2,95
7	3,02
8	5,97
9	6,01



60

J (Hz)		
J_{12} = 5,55	J_{34} = 7,70	J_{56} = 3,80
J_{14} = 1,8	J_{36} = J_{37} = 1,55	J_{67} = 0,9
J_{15} =10,8	J_{38} = J_{39} = 0,65	J_{68} = 1,2
J_{16} ≃ 0,5	J_{46} = 1,8	J_{69} = J_{78} = 2,85
J_{25} = 9,30	J_{47} = 1,8	J_{79} = 1,2
J_{27} = 2,85	J_{48} = J_{49} ≃ 0,3	J_{89} = 5,7

Discussion et Résultats.

Dans ce type de molécules, les déplacements chimiques ne sont pratiquement soumis à aucun effet conformationnel dynamique.

Nous avons donc un bon modèle pour étudier l'influence d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur le déplacement chimique et les couplages. LASZLO et SCHLEYER [1] ont observé une bonne corrélation entre les déplacements chimiques internes $\delta_2 - \delta_5$ et $\delta_2 - \delta_7$ (avec notre numérotation des atomes), la constante de couplage J_{25} et la somme $J_{27} + J_{25} + J_{15}$ et l'électronégativité d'un substituant en position *endo*. La signification de cette dernière relation est obscure et les écarts sont toujours très importants, mais les deux premières nous ont paru utilisables. Sous forme mathématique, l'on a :

(1) $\nu_2 - \nu_5 = 113{,}8\ E_X - 239$

(2) $\nu_2 - \nu_7 = 122\ E_X - 325.$

Nous avons mesuré à 250 MHz : $\delta_2 - \delta_5 = -0{,}815$ et $\delta_2 - \delta_7 = -1{,}89$ ce qui fait, ramené à 60 MHz : -48,2 Hz et -113 Hz. On obtient alors pour les électronégativités E_X : 1,65 et 1,73. La deuxième valeur est en parfait accord avec l'échelle de PAULING (1,80).

Il est évident que le proton 7 allylique est déblindé par la double liaison et que 7 et 5 ne sont pas identiquement soumis à l'effet d'anisotropie de la liaison Si-C, ce qui explique la différence.

Les deux relations ci-dessous, en entrainent une troisième :

(3) $\nu_5 - \nu_7 = 8{,}2\ E_X - 86$

Si l'on admet $E_X \simeq 1{,}8$, on devrait avoir :

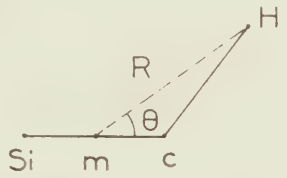
$$\nu_5 - \nu_7 = 14{,}8 - 86 = -61{,}2$$

alors que l'on observe : -64,5. Ceci peut permettre, assez grossièrement, d'évaluer l'effet de l'anisotropie de la liaison

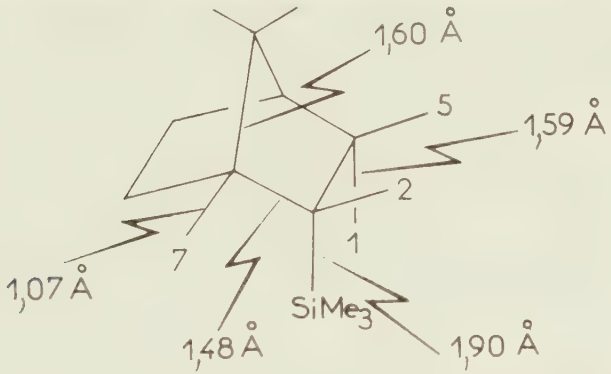
Si-C en utilisant l'approximation de McCONNELL [6] :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi\ (1-3\ \cos^2\theta)}{3R^3}$$

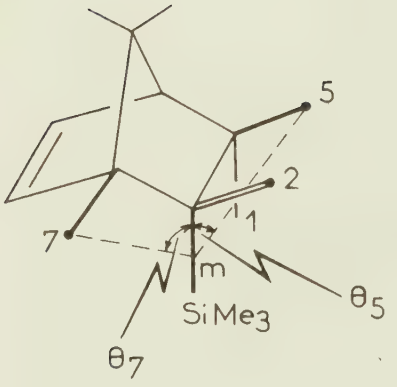
où $\Delta\sigma$ est la contribution au blindage du proton, de l'effet de l'anisotropie magnétique : ($\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$) de la liaison considérée : ici, C-Si et où θ et R sont clairement définis par la figure ci-dessous :

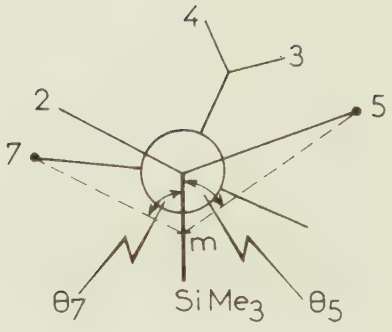


Nous utiliserons la géométrie approchée suivante :



Les paramètres à connaître sont les angles θ_5 et θ_7 et les distances m,5 et m,7, définis sur les schémas ci-après :





Par un jeu de calculs trigonométriques et de constructions graphiques, on trouve :

$\theta_5 = 38°$ et m,5 = 2, 82 Å

$\theta_7 = 51°$ et m,7 = 2,40 Å

Si la différence 64,5 - 61,2 = 3,3 Hz (0,055 ppm) est à attribuer à cet effet, on doit avoir :

$$0{,}055 = \Delta\chi_{C\text{-}Si} \left[\frac{1\text{-}3\ \cos^2 38°}{3\ (2{,}82)^3} - \frac{1\text{-}3\ \cos^2 51°}{3\ (2{,}40)^3} \right]$$

ce qui donne $\Delta\chi = 7{,}5$.

Cela permet, alors, de calculer la contribution de l'effet d'anisotropie au déplacement chimique de chaque proton, soit :

$\Delta\sigma_5 = 0{,}03$ ppm ou 5 Hz

$\Delta\sigma_7 = 0{,}085$ ppm ou 1,8 Hz.

On peut,alors, corriger ν_5 et ν_7. Mais il faut aussi corriger ν_2 qui, d'ailleurs, doit être plus sensible à l'anisotropie de la liaison C-Si, puisque le proton 2 en est très proche.

On trouve facilement : $\theta = 41°$; $R = 1,62$ Å et $\Delta\sigma_2 = 0,41$, ce qui correspond à une correction de 24 Hz.

On peut maintenant, corriger ν_2, ν_5 et ν_7 :

$\nu_2 - \nu_5$ corrigé = 48,2 - 5 - 24 = 19,2

$\nu_2 - \nu_7$ corrigé = 113 - 1,8 - 24 = 87,2

On trouve alors pour l'électronégativité de $SiMe_3$, dans les deux cas, les valeurs suivantes :

$E_1 = (239-19,2)/113,8 = 1,93$

$E_2 = (325-87,2)/122 = 1,94$

Les résultats obtenus améliorent nettement l'accord avec les valeurs généralement admises. On notera que $\Delta\chi_{C-Si}$ est faible (trois fois plus petit que $\Delta\chi_{C-Sn}$) ; il n'est donc pas étonnant que les déplacements chimiques des protons éthyléniques 8 et 9 soient peu différents.

Avec la corrélation basée sur J_{25} :

$J_{25} = -1,09\ E_X + 11,83$, on obtient pour $J_{25} = 9,3$ Hz $E_X = 2,20$. Cette valeur nettement plus grande est en accord avec les valeurs que nous avons obtenues par étude des couplages en série aromatique et éthylénique.

Il est à noter que l'analyse du spectre est en accord avec l'interprétation partielle que KUIVILA et coll.[4] avaient donné après étude par RMN du mélange *endo + exo*. Cependant, la méthode de synthèse utilisée a donné des résultats très différents de ceux annoncés par ces auteurs (voir partie expérimentale).

REFERENCES.

(1) P.LASZLO, P.Von R.SCHLEYER, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 2709.

(2) J.C.DAVIS, T.V.Van AUKEN, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 3900.

(3) N.H.WESTIUK, Can.J.Chem., 1970, 48, 2310.

(4) H.G.KUIVILA, C.R.WARNER, J.Org.Chem., 1964, 29, 2845.

(5) E.VEDEJS, M.F.SALOMON, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 6967.

II-1 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE-13.

a) Introduction.

Les progrès de la technique ont permis de construire des spectromètres de RMN capables d'étudier l'isotope 13 du carbone, sans recourir à l'enrichissement.

Les niveaux d'énergie E d'un noyau de spin I, en présence d'un champ magnétique H_o sont donnés par l'expression : $E = - \gamma \hbar H_o m_I$. γ est la constante gyromagnétique du noyau, $\hbar = h/2\pi$ (h étant la constante de PLANCK), et m_I est le nombre quantique magnétique.

La règle de sélection pour les transitions entre les niveaux d'énergie est $m_I = \pm 1$, les transitions permises sont : $h\nu = \Delta E = \gamma \hbar H_o$ ou $\nu = \gamma \hbar H_o / h = \gamma H_o / 2\pi$.

Les études de résonance du carbone sont limitées au noyau ^{13}C, puisque le noyau ^{12}C n'a pas de moment magnétique. Cependant, la RMN de ^{13}C est assez délicate, car cet atome possède un moment magnétique très petit, et par suite donnera, en résonance, de faibles valeurs de ΔE. A 23 000 gauss, par exemple, la fréquence de résonance de ^{13}C est de 25 MHz, alors que celle du proton est de 100 MHz. Il s'ensuit que la différence dans les populations de BOLTZMANN est beaucoup plus faible pour ^{13}C que pour ^{1}H.

D'autre part, la faible abondance naturelle en ^{13}C (1%) rend la détection encore plus difficile. Pour donner un exemple, le facteur de sensibilité pour ^{13}C est de 10^{-4} par rapport à celui du proton.

Malgré toutes ces difficultés, on a pu étudier de nombreux produits, et on a tenté de relier par des corrélations empiriques, les constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ et les déplacements chimiques $\delta^{13}C$, avec la structure électronique.

b) Constantes de couplage $J^{13}C\text{-}^{13}C$ et $J^{13}C\text{-}H$.

Les constantes de couplage $J^{13}C\text{-}^{13}C$ ne peuvent être observées que sur des échantillons enrichis.

La plupart des constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ connues, étaient observées sur le spectre du proton, bien avant l'utilisation de la RMN de ^{13}C. On a montré que les constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ dépendaient très étroitement de l'hybridation des atomes de carbone. Ceci est illustré par le tableau suivant (1) :

	Hybridation du carbone		
	sp_3	sp_2	sp
Hydrocarbures	CH_3CH_3 124,9	$CH_2=CH_2$ 156,2	$CH\equiv CH$ 249
Dérivés azotés	CH_3NH_2 133	$CH_2=NH$ 175	$HC\equiv N$ 269
Dérivés oxygénés	CH_3OH 151	$CH_2=O$ 172	

On voit, d'après ce tableau, que les valeurs des constantes de couplage $J^{13}C\text{-}H$ sont fortement influencées par la nature des substituants et leur mode de liaison.

c) Déplacements chimiques .

Le principal avantage de la RMN de ^{13}C par rapport à celle du proton, est la grande séparation des signaux. Les déplacements chimiques sont très importants et très sensibles

aux effets de stéréochimie, ce qui facilite les études de structures.

Les déplacements chimiques [1] observés par rapport à CS_2, pour différents groupes d'hybridation du carbone sont les suivants :

- C sp_2 à champ le plus faible :
  - 140 ppm à + 100 ppm : $\rangle C^{+}-$; alcènes, dérivés aromatiques ;
- C sp : + 100 ppm à + 130 ppm.
- C sp_3 : + 120 ppm à + 200 ppm.

d) Etudes de dérivés aromatiques monosubstitués.

SPIESECKE et coll.[2] ont étudié l'influence de différents substituants X sur le déplacement chimique du carbone -13 dans une série de benzènes monosubstitués. Les déplacements chimiques des protons du noyau phényle rendent compte de la répartition des électrons entre les atomes de carbone et les différentes liaisons.

De nombreux auteurs [3-8] ont relié ces déplacements chimiques dans les benzènes monosubstitués aux effets inductif et mésomère créés par le substituant X. On s'attend d'abord, à ce que le substituant X modifie, par effet résonant, la densité électronique π.

Les atomes d'hydrogène qui sont liés aux atomes de carbone par des liaisons σ ne peuvent, en résonance du proton, que refléter la répartition de charge électronique π des différents atomes de carbone ; ce n'est pas une relation directe. Cependant, si l'on étudie le déplacement chimique de ^{13}C et de ^{1}H dans les benzènes monosubstitués, on observe que le déplacement chimique de ^{13}C, qui est une mesure de la densité électronique totale de chaque atome de carbone, peut être comparé avec le déplacement chimique des protons correspondants.

Mais l'avantage de la résonance de ^{13}C sur celle de ^{1}H est l'information que l'on obtient sur le carbone directement lié au substituant X. Le fait de remplacer un atome d'hydrogène du noyau phényle par un substituant X, doit provoquer un changement électronique très important [2] sur l'atome portant X, et bien plus faible sur les autres atomes de carbone du cycle.

Dans les composés du type CH_3-X, SPIESECKE et coll.[9] ont montré que les contributions les plus importantes sur le déplacement chimique de ^{13}C, sont les effets inductif et d'anisotropie magnétique créés par le substituant X. Il existe des effets semblables sur les déplacements chimiques relatifs aux ^{13}C dans les benzènes monosubstitués.

En position *ortho* de X, le déplacement chimique $\delta^{13}C$ est très sensible aux effets d'anisotropie magnétique, surtout quand X est un halogène. On observe le même phénomène pour le carbone β dans les éthanes substitués. Dans ce cas, les effets d'anisotropie magnétique peuvent masquer les effets inductifs possibles.

Les $\delta^{13}C$ par rapport au benzène, en position *méta* de X sont relativement faibles et peu différents d'une série à l'autre. On en conclut que la contribution d'anisotropie magnétique est faible sur le carbone ***méta***. De plus, il n'existe pas de corrélations linéaires avec l'électronégativité des substituants [2]; on en déduit que l'effet inductif ne se fait pas sentir jusqu'au carbone *méta*.

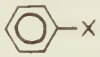
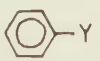
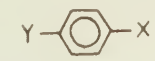
En *para*, il n'y a pas de contribution de l'effet inductif, ni de l'anisotropie magnétique de X. L'effet le plus important sera donc l'effet mésomère. C'est ainsi que les substituants donneurs d'électrons augmentent la valeur du déplacement chimique (par rapport au benzène) du carbone *para*, tandis que les substituants attracteurs, la diminuent, $\delta^{13}C$ étant compté positivement du côté des champs forts.

Expérimentalement, on trouve la plus grande différence de déplacements chimiques (18 ppm) entre le nitrobenzène et la N-diméthylaniline.

Il existe d'autre part, une excellente corrélation linéaire entre $\delta_p C$ et $\delta_p H$ qui montre que les résonances de ^{13}C et de ^{1}H en position *para* répondent bien des effets mésomères des substituants [2]. Cela montre que la résonance protonique peut effectivement rendre compte de la répartition électronique π.

e) Etude de dérivés aromatiques paradisubstitués.

SPIESECKE et coll.[2] ont montré que, dans une série de benzènes monosubstitués, la densité électronique π avait un effet très important sur le déplacement chimique du carbone en position *para* du substituant X. LAUTERBUR [10] a mis en évidence le caractère d'additivité des effets dûs à des substituants donneurs et attracteurs sur des benzènes substitués en *méta et para*.

On désigne par X_s, X_o, X_m et X_p les déplacements chimiques respectifs du carbone substitué par X et des carbones en *ortho, méta et para* dans le composé  et par Y_s, Y_o, Y_m et Y_p, les déplacements chimiques analogues des carbones dans le composé  , et si l'on appelle X'_s et Y'_s les déplacements chimiques des carbones substitués et X'_o, Y'_o ceux des carbones en *ortho* des substituants, dans le composé  D'après les règles d'additivité [11], on a :

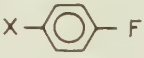
$$X'_s = X_s + Y_p$$
$$Y'_s = X_p + Y_s$$
$$X'_o = X_o + Y_m$$
$$Y'_o = X_m + Y_o$$

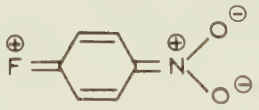
Dans le cas où X = Y, ces relations se simplifient :

$$X'_s = X_s + X_p$$
$$X'_{o,m} = X_o + X_m$$

Si une interaction transannulaire existe entre deux substituants X et Y, respectivement donneur et accepteur, les caractères propres vont être exaltés, en d'autres termes, il y aura participation des structures telles que :

et l'écart à l'additivité sera une mesure de leur importance.

Dans le cas des dérivés fluorés du type  , le déplacement chimique du carbone substitué par l'atome de fluor présente un écart important [12] à l'additivité seulement quand X est un substituant (-R), par exemple : -CHO, NO_2, -C(=O)-Cl ; et si l'on porte sur un graphe, ces déviations en fonction de la différence $(\delta_p F - \delta_m F)$ [13-18] qui exprime les effets de résonance, on obtient une excellente corrélation linéaire qui indique une extension de la conjugaison dans des structures telles que :

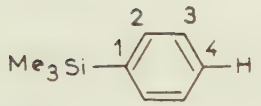


Cet effet ne peut être pris en compte dans les relations d'additivité. Les substituants (+R) donnent des déviations à l'additivité relativement faibles [12] qui ne sont pas reliées au paramètre $(\delta_p F - \delta_m F)$ de TAFT.

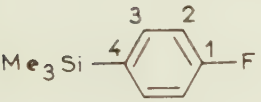
f) Etude de dérivés aromatiques siliciés.

Nous avons essayé de déterminer l'effet donneur ou attracteur du groupe $SiMe_3$ par étude de spectres RMN de ^{13}C des composés du type p-Me_3Si-C_6H_4-X avec X = H, F, NO_2. Le tableau I ci-dessous donne les valeurs numériques des déplacements chimiques δ des atomes de carbone du cycle par rapport au benzène, ainsi que les constantes de couplage observables.

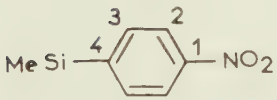
- *Tableau I* -



		δppm	δHz	$J^{13}C$-H	$J^{13}C$-C-H
	C_1	-12,0	-302		
1	C_2	- 5,4	-135	155	6,25
	C_3	0,0	0	155	
	C_4	- 1,0	- 25,1	153	6,25



	C_1	-35,5	-887		*
10	C_2	+12,8	+321	156	*
	C_3	- 7,7	-193	159	*
	C_4	- 7,2	-181		

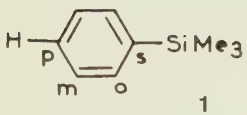
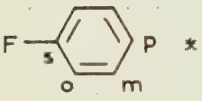
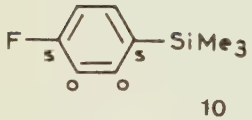
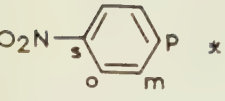
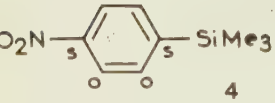


	C_1	-21,9	-550		
4	C_2	+ 5,3	+133	166,5	
	C_3	- 6,1	-153	160	8,75
	C_4	-20,5	-516		

* $J^{13}C$-F = 248,87 Hz ; $J^{13}C$-C-F = 20 Hz ; $J^{13}C$-C-C-F = 7,5 Hz.

Le tableau II, montre l'application de la loi d'additivité aux trois composés étudiés :

- Tableau II -

		X_p	X_m	X_o	X_s	a
 1		- 1,0	0,0	- 5,4	- 12	(1)
		Y_s	Y_o	Y_m	Y_p	
 *		-35,1	+ 14,3	- 0,9	+ 4,4	(2)
		Y'_s	Y'_o	X'_o	X'_s	
 10	calc.[b]	-36,1	+ 14,3	- 6,3	- 7,6	(3)
	mes.	-35,5	+ 12,8	- 7,7	- 7,2	(4)
	Δ[c]	- 0,6	+ 1,5	+ 1,4	- 0,4	(5)
		Y_s	Y_o	Y_m	Y_p	
 *		-19,6	+ 5,3	- 0,8	- 6	(6)
		Y'_s	Y'_o	X'_o	X'_s	
 4	calc.[b]	-20,6	+ 5,3	- 6,2	- 18	(7)
	mes.	-21,9	+ 5,3	- 6,1	- 20,5	(8)
	Δ[c]	+ 1,3	0	- 0,1	+ 2,5	(9)

a - les déplacements chimiques X ou Y sont donnés en ppm par rapport au benzène ; b) ligne 1 + ligne 2. ; c) Δ= (X ou Y)calc. -(X ou Y)mes. ; d) ligne 6 + ligne 1 ; * valeurs données par MACIEL et coll.[12].

g) Discussion.

D'après MACIEL et coll.[12] l'écart à l'additivité Δ, pour les dérivés *para*-fluorés, n'est important pour l'atome de carbone portant le fluor que si le substituant en *para* est accepteur par résonance, par exemple : $-NO_2$, $-CHO$, $-COCH_3$. Dans ce cas, Δ est grand et négatif, alors que pour des substituants (+R), par exemple : $-OCH_3$, CH_3, Br, Cl; Δ est beaucoup moins important et positif. Cet écart Δ est plus grand que ce qu'on peut attendre des effets de solvant dans ce type de composés, il est donc dû à des effets structuraux [19,20].

Les écarts Δ observés, dans le cas du *para*-fluorophényltriméthylsilane **10** ne sont pas très importants, cependant, le Δ du carbone portant le fluor (-0,6) est négatif. On en conclut que $SiMe_3$ est faiblement accepteur par résonance et utilise ses orbitales 3*d*.

Le cas du *para*-nitrophényltriméthylsilane **4** est plus délicat à étudier. Aucune étude systématique de ces composés n'a été faite ; mais le cas des composés fluorés montre que l'écart à l'additivité est grand et négatif quand les deux substituants X et Y ont des influences contraires sur le noyau phényle, et que les effets s'ajoutent pour donner une densité d'électrons π, plus grande que prévue sur les deux carbones qui portent X et Y.

Quand les deux effets se contrarient, on peut penser qu'il va y avoir plus d'électrons π dans ces positions que l'additivité ne le prévoit, si X et Y sont attracteurs, et moins s'ils sont tous deux donneurs. Pour *p*-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$, les Δ sont positifs. On a donc deux substituants attracteurs, et nous devons en conclure que même dans le cas où on a en *para* un groupe $-NO_2$, le radical $SiMe_3$ peut se conjuguer avec le

cycle benzénique, dans le sens d'un effet (+M), grâce aux orbitales 3*d* du silicium. Ceci est en accord avec les résultats de la RMN de ^{14}N (21).

MACIEL et coll.(12) ont trouvé, dans les benzènes monosubstitués, entre δ_p et $(\delta_p-\delta_m)$ d'une part et σ^o_X d'autre part, les relations linéaires suivantes :

(1) $\sigma^o_X = - 0,06 - 0,046\ \delta_p$

(2) $\sigma^o_X = - 0,03 - 0,041\ (\delta_p-\delta_m)$

Les symboles utilisés se comprennent d'eux-mêmes. Si on applique ces relations au cas de C_6H_5-$SiMe_3$ **1**, on trouve $\sigma^o = - 0,014$ pour (1) et $\sigma^o = + 0,011$ pour (2).

En principe, la relation (2) est la plus valable, si on s'intéresse aux électrons π, car on tient compte de l'effet inductif faible mais non nul qui s'exerce en position *para*. C'est en tout cas ce que TAFT a montré dans le cas des fluorobenzènes substitués en *méta ou para* (13-18).

Le groupe $SiMe_3$ semble donc bien être faiblement accepteur par résonance.

Dans le cas des fluorobenzènes *para*-substitués, MULLER et coll.(22) ont trouvé une relation linéaire entre $\delta^{13}C$-F et $J^{13}C$-^{19}F : $J^{13}C-^{19}F = - 1,8\ \delta^{13}C + 179,7$ dont l'intérêt est de montrer que l'influence exercée par l'environnement électronique de la liaison C-F affecte de la même façon ces deux paramètres. Il semble donc que la constante de couplage $J^{13}C-^{19}F$ géminale dépende principalement de la densité des électrons π sur le carbone.

Si l'on applique cette relation au cas du *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$ **10** quand $J^{13}C-^{19}F = 248,6$ Hz, on doit avoir $\delta^{13}C$-F = 36 ppm. Or, on mesure expérimentalement 35,5 Hz. Cela peut être dû à ce que l'effet +I du groupe $SiMe_3$ se fait légèrement sentir en *para* et diminue un peu $\delta^{13}C$.

Une relation analogue existe entre $J^{13}C\text{-}^{19}F$ et $\delta_p{}^{19}F$, ce qui montre que ces trois paramètres dépendent d'une même grandeur : la densité électronique π sur le carbone adjacent au fluor, ainsi que cela avait été déjà suggéré par étude des spectres du fluor [23].

La RMN de ^{13}C peut probablement s'appliquer utilement à tous les dérivés organométalliques aromatiques. L'exploitation des résultats est beaucoup plus aisée en RMN de ^{13}C qu'en résonance du proton, puisqu'on peut pratiquement considérer que le déplacement chimique de ^{13}C varie comme la densité des électrons π. Le seul inconvénient est la longueur des mesures qui requièrent un dispositif à mémoire.

REFERENCES.

(1) E.W.RANDALL, Chemistry in Britain, 1971, 7, 371.

(2) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 731.

(3) P.L.CORIO, B.P.DAILEY, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 3034.

(4) A.A.BOTHNER-BY, R.E.GLICK, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 1071,
et J.Chem.Phys., 1957, 26, 1651.

(5) R.W.TAFT, Jr., S.EHRENSON, I.C.LEWIS, R.E.GLICK, J.Amer.Chem.Soc. 1959, 81, 5253.

(6) M.CHARTON-KOECHLIN, M.A.LEROY, J.Chem.Phys., 1959, 56, 350.

(7) I.YAMAGUSHI, N.HAYAKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, 1128.

(8) R.R.FRASER, Can.J.Chem., 1960, 38, 2226.

(9) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 722.

(10) P.C.LAUTERBUR, J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 1838.

(11) G.B.SAVITSKY, J.Chem.Phys., 1963, 67, 2723.

(12) G.E.MACIEL, J.J.NATTERSTAD, J.Chem.Phys., 1965, 42, 2427.

(13) R.W.TAFT, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 1045.

(14) R.W.TAFT, I.C.LEWIS, J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 5343.

(15) R.W.TAFT, S.EHRENSON, I.C.LEWIS, R.E.GLICK, J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 5352.

(16) R.W.TAFT, E.PRICE, I.R.FOX, I.C.LEWIS, K.K.ANDERSEN, G.T.DAVIS, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 709.

(17) R.W.TAFT, E.PRICE, I.R.FOX, I.C.LEWIS, K.K.ANDERSEN, G.T.DAVIS, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 3146.

(18) R.W.TAFT, J.Chem.Phys., 1960, 64, 1805.

(19) G.E.MACIEL, R.V.JAMES, J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 3893.

(20) C.P.NASH, G.E.MACIEL, J.Chem.Phys., 1964, 68, 832.

(21) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, Chem.Comm., 1968, 1187.

(22) N.MULLER, D.T.CARR, J.Chem.Phys., 1963, 67, 113.

(23) J.M.ANGELELLI, R.T.C.BROWNLEE, A.R.KATRITZKY, R.D.TOPSOM, L.YAKHONTOV, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 4500.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-14 ET DE L'AZOTE-15.

Les déplacements chimiques des azotes 14 et 15 sont influencés par des facteurs différents de ceux qui interviennent en résonance protonique [1]. D'après la théorie de POPLE [2], la constante d'écran totale agissant sur un noyau peut s'exprimer par :

$$\sigma_t = \sigma_D + \sigma_p + \sigma_F$$

où σ_D est le terme indiquant la contribution diamagnétique due à la rotation des électrons entourant le noyau;

σ_p représente la contribution paramagnétique résultant du mixage de l'état fondamental et de un ou plusieurs états excités sous l'effet du champ magnétique ;

σ_F est l'effet à longue distance créé par les autres atomes dans la molécule. σ_F comprend également les contributions provenant de l'anisotropie de voisinage, des courants de cycle et des effets de solvants.

On admet en général que le grand intervalle (~1000 ppm) des déplacements chimiques de l'azote, est dû aux variations du terme σ_p. La contribution diamagnétique (σ_D) et le effets à longues distances (σ_F) sont considérés comme négligeables. Ce point de vue est corroboré par de nombreux résultats expérimentaux [3,4].

L'observation directe de l'azote est rendue difficile par la relaxation difficile de ce noyau.

II-2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-14.

a) Dérivés nitrés aromatiques.

On a remarqué expérimentalement que dans les dérivés nitrés aromatiques, un substituant électron-attracteur provoque un déplacement chimique $\delta^{14}N$ du groupe NO_2 vers les champs forts [5]. Ces résultats sont en accord avec la tendance observée dans les nitroalcanes [6]. De plus, le fait que le nitrobenzène $C_6H_5\text{-}NO_2$ donne un $\delta^{14}N$ = +8 ppm à champ fort du nitrométhane CH_3NO_2 (référence interne), peut être expliqué par la délocalisation des électrons π du système aromatique.

WITANOWSKI et coll.[5] ont étudié les déplacements chimiques (δ) de dérivés nitrés aromatiques en pensant que la comparaison des δ correspondant aux isomères *ortho, méta et para* dans une même série, pourrait déterminer les changements provoqués, soit par les effets inductifs, soit par les effets mésomères des substituants.

Les résultats obtenus montrent que les δ_o, m, p, dans chaque série sont assez proches les uns des autres. Cependant, les δ_o correspondent à des champs plus faibles. Ceci est expliqué par une diminution de la conjugaison ayant une origine stérique : le groupe $-NO_2$ est contraint à sortir du plan du cycle aromatique.

Dans les nitrobenzènes substitués, on n'observe de changements significatifs dans les δ que lorsqu'on introduit des substituants très fortement attracteurs (NO_2, CHO) sur le noyau phényle. Par exemple [5] :

Nitroanisole	*o*	+ 6 ppm *
	m	+ 8 ppm
	p	+ 7 ppm
Dinitrobenzène	*o*	+ 12 ppm
	m	+ 13 ppm
	p	+ 13 ppm

*référence : CH_3NO_2. Le signe positif indique un déplacement côté champs forts.

On a également pensé que l'indice de liaison π, ρ(π) de C_{Ar}-N pouvait refléter les effets de conjugaison entre les substituants et le cycle. Des calculs faits dans ce but, sur les *para et méta*-dinitrobenzènes ont mis en évidence la très faible variation de (ρπ) quand on passe du dérivé *méta* à son isomère *para*.

b) Dérivés nitrés aromatiques avec R = $SiMe_3$.

Nous nous sommes alors demandés si en prenant un substituant tel que $SiMe_3$ on pourrait observer des changements dûs à une interaction possible des orbitales 3*d* du silicium avec les orbitales π du noyau aromatique.

Nous avons ainsi préparé et étudié les isomères nitrés (*o*,*m*,*p*) du phényltriméthylsilane : NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$ **2 3 4** Les spectres de ^{14}N sont représentés sur la figure 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés		Déplacements chimiques de ^{14}N *	largeur des bandes à mi-hauteur
o-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	**2**	7 ± 1	100 ± 5
m-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	**3**	9 ± 1	139 ± 5
p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$	**4**	12 ± 1	182 ± 5

* Référence : Nitrométhane, mais les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au D.M.F. (+ 276 ppm). Le signe positif indique un déplacement vers les champs forts.

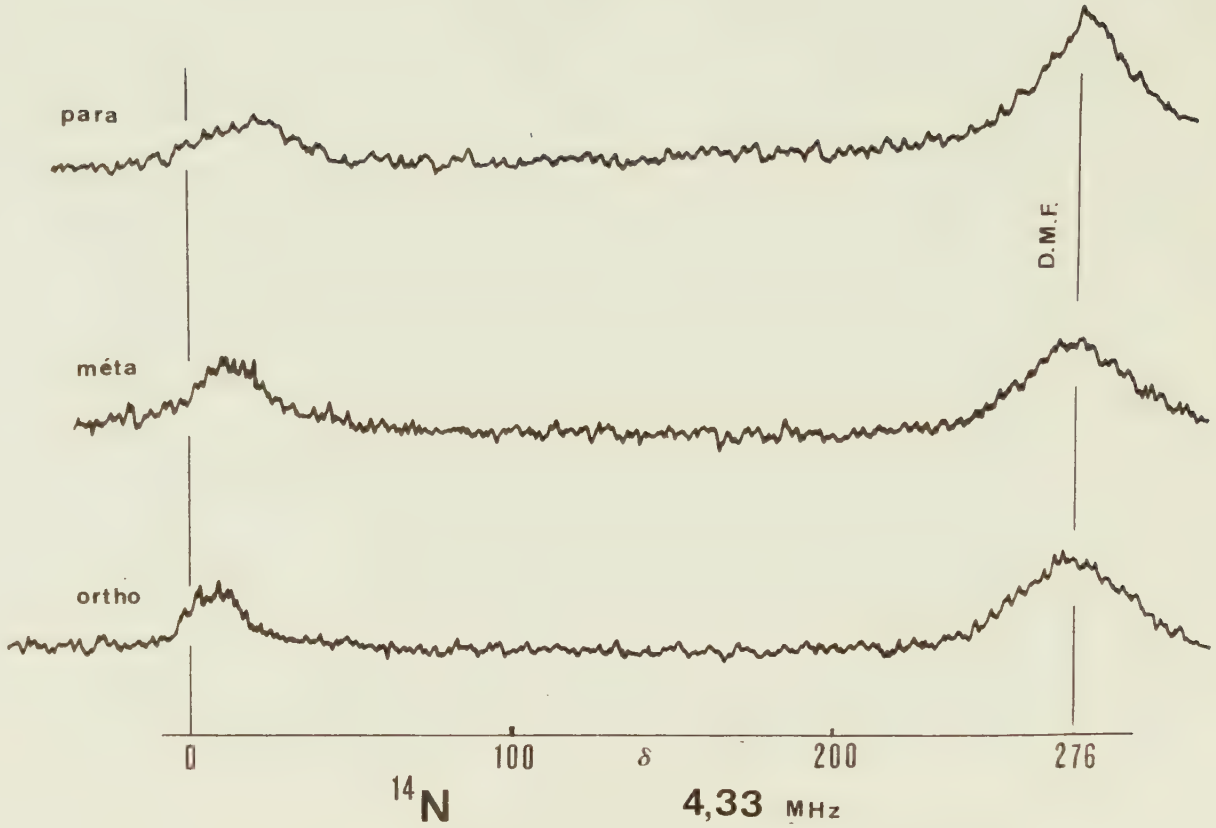
Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Varian HR 60 à 4,33MHz (14100 gauss) au Laboratoire de Chimie Organique de l'Académie des Sciences Polonaise. Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur WITANOWSKI.

c) Discussion.

Les déplacements chimiques de ^{14}N dans cette série d'isomères, montrent des différences plus grandes que les erreurs expérimentales. Le composé *para* **4** surtout indique un blindage très important par rapport aux isomères *ortho et méta* correspondants. Ceci est en soi une preuve d'un effet de conjugaison non négligeable, seul capable de transmettre une interaction à longue distance.

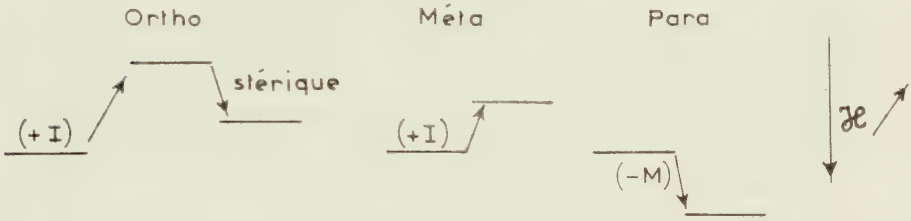
De plus, si l'effet inductif intervenait seul, les déplacements chimiques de ^{14}N se classeraient d'après les électronégativités relatives du silicium (1,80 d'après PAULING) et du carbone sp_2 (2,75) dans l'ordre : $\delta_o > \delta_m \simeq \delta_p$ (δ étant compté positivement côté champ fort) : l'effet inductif décroit rapidement avec la distance et ne doit se manifester d'une

fig 1



façon importante que sur la position *ortho*.

D'autre part, la différence ($\delta_p - \delta_m$) résulterait de l'effet (+M), tandis que δ_o doit être affecté par la diminution de la conjugaison due à l'encombrement stérique.



Ceci est en accord avec les données expérimentales : en effet, l'isomère *ortho* résonne pour le champ le plus faible par déconjugaison et l'isomère *para* pour le champ le plus fort. On doit en conclure qu'une certaine conjugaison existe entre les orbitales 3*d* du silicium et les orbitales π du noyau phényle. De plus, les largeurs à mi-hauteur des signaux sont beaucoup plus grandes pour nos composés que pour les nitrobenzènes (35-125 c/s) étudiés par WITANOWSKI et coll.[5] et augmentent dans l'ordre *ortho, méta, para*. L'étroitesse de la bande reflète, d'après ces auteurs, une diminution de la conjugaison : l'*ortho*-dinitrobenzène, par exemple, donne un signal très étroit (35 c/s). Ces résultats vérifient et concordent avec les conclusions précédentes basées sur les déplacements chimiques de ^{14}N dans les nitroalcanes et les nitrobenzène : le groupe $-SiMe_3$ est donc capable de former une liaison ($p\pi$-$d\pi$) avec le cycle aromatique.

II-3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'AZOTE-15.

a) Nitrobenzènes para-substitués : $^{15}NO_2-C_6H_4-X$

CLARK et coll.[7] ont publié un certain nombre de déplacements chimiques $\delta^{15}N$ dans des nitrobenzènes *para*-substitués. L'ordre rapporté, des champs faibles vers les champs forts, était le suivant :

p-$^{15}NO_2$-C_6H_4-$^{15}NO_2$; p-H-C_6H_4-$^{15}NO_2$; p-Cl-C_6H_4-$^{15}NO_2$;
p-MeO-C_6H_4-$^{15}NO_2$; p-NH_2-C_6H_4-$^{15}NO_2$.

ce qui semble montrer que $\delta^{15}N$ augmente avec la densité électronique du carbone adjacent au groupement nitro. La tendance observée est l'opposée de celle que WITANOWSKI [5,6] avait trouvé en RMN de ^{14}N dans les nitroalcanes et les nitrobenzènes substitués. Ce désaccord sur la différence de comportement de ^{14}N et de ^{15}N, ne semblait pas justifié et, récemment, BREMSER et coll.[8] ont mesuré les $\delta^{15}N$ des composés cités par CLARK [7] et comparé leurs résultats avec ceux obtenus par BOTHNER-BY [9] sur les mêmes produits. Leurs résultats n'étaient pas en accord avec ceux de CLARK [7]. Ils ont montré que ce désaccord ne pouvait être dû qu'à une confusion dans le sens du balayage de champ. Finalement, leurs conclusions sont en accord avec celles avancées par WITANOWSKI [5,6] ; pour la RMN de ^{14}N de dérivés azotés, on pouvait éventuellement attendre un léger effet isotopique primaire, mais sûrement pas des variations en sens opposé .

b) Isomères nitrés (^{15}N) du phényltriméthylsilane : $^{15}NO_2$-C_6H_4-$SiMe_3$.

Nous avons synthétisé les dérivés homologues ^{15}N des isomères nitrés ^{14}N du phényltriméthylsilane, dans le but d'en étudier la RMN de ^{15}N et de comparer les $\delta^{15}N$ obtenus avec les $\delta^{14}N$ précédemment cités.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian DFS 60. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à une référence externe qui est ici : $(CH_3)_4NCl$ 12M aqueux. Les produits sont en solution dans $CDCl_3$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés		$\delta^{15}N$ *
o-$^{15}NO_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**23**	+ 331,81 ppm
m-$^{15}NO_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**24**	+ 327,34 ppm
p-$^{15}NO_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**25**	+ 326,98 ppm

* le signe positif indique un déplacement du côté des champs faibles. Nous tenons à remercier très vivement le Professeur WARREN (California Institute of Technology) qui a bien voulu collaborer à ce travail.

On voit que la résonance de ^{15}N donne les mêmes résultats que celle de ^{14}N, à savoir que la résonance de $^{15}NO_2$ en *ortho* a lieu au champ le plus faible et que celle de $^{15}NO_2$ en *para* s'observe au champ le plus fort. La différence observée entre les isomères *méta et para* est plus faible que pour la résonance de ^{14}N, mais la tendance observée est la même ; on peut alors affirmer que $SiMe_3$ utilise ses orbitales 3*d* pour se conjuguer avec le cycle aromatique.

c) Anilines ^{15}N.

Il est bien connu que la basicité de l'aniline est très influencée par la présence de substituants sur le noyau aromatique. En effet, la formation de l'ion anilinium nécessite le partage du doublet libre de l'azote avec un proton, et tout effet structural tendant à augmenter ou à réduire la densité électronique de l'azote augmentera ou diminuera sa basicité. Ces facteurs doivent se refléter sur les paramètres RMN de l'aniline et de ses dérivés substitués [10]. L'accord entre les calculs LCAO de HUCKEL et les déplacements chimiques des hydrogènes [11] et des carbones-13 en *para* des benzènes mono substitués, montre que, dans les systèmes aromatiques, les déplacements chimiques mettent surtout en évidence les variations de la densité électronique π [12,13].

D'autre part, les $\delta^{15}N$-H sont linéaires en $J^{15}N$-H or, pour les constantes de couplage $J^{15}N$-H on a trouvé une relation empirique [14,15] avec le caractère s de la liaison ^{15}N-H : $\%s = 0{,}43 \cdot J^{15}N\text{-}H - 6$

Il s'ensuit que $\delta^{15}N$ sera également lié au caractère s de cette liaison et donnera des indications sur le pourcentage de liaison double de C_{Ar}-N .

L'intervalle des $\delta^{15}N$ correspondant aux anilines est relativement étroit ($\sim$39 ppm) comparé à l'intervalle total ($\sim$1000 ppm) observé pour les différentes classes de composés azotés.

Cependant, l'étude de la résonance de ^{15}N dans les anilines substituées a montré que les déplacements chimiques δH des protons du groupe $-NH_2$ et les déplacements $\delta^{15}N$-H correspondants évoluent parallèlement [10]. On en conclut que

les substituants ont un effet identique sur les déplacements chimiques des protons de $^{15}NH_2$ et de l'azote-15.

On a par ailleurs trouvé une relation linéaire entre les paramètres de réactivité σ des substituants et respectivement δ^1H du groupe amino et $\delta^{15}N$ [10]. Les déplacements champs faibles de NH_4^+ et de l'aniline, par rapport à l'ammoniac, ont été attribués à une diminution du blindage dû au doublet libre, par protonation dans un cas, et par délocalisation sur le système aromatique dans l'autre [16]. D'une façon analogue, la conjugaison de la paire d'électrons libres de l'azote provoque un déplacement du côté des champs faibles de la résonance de ^{15}N dans les amides [17], les urées [18] et les thioamides [19]. Dans ces composés, les variations de $\delta^{15}N$ sont en accord avec le degré de délocalisation. Par suite, il est raisonnable d'attribuer les déplacements côté champs faibles observés dans ces anilines, quand les substituants sont électronégatifs, à l'augmentation de l'interaction (pπ) entre le doublet libre de l'azote et le système aromatique, provoquant une diminution de la densité électronique de l'azote et expliquant son déblindage. Ce point de vue est en accord avec les suggestions antérieures proposées par WITANOWSKI et coll.[20] dans le but d'expliquer les déplacements chimiques $\delta^{14}N$ de quelques amines conjuguées. On peut également dire que le terme paramagnétique σ_p (négatif), qui est lié à l'indice de liaison π augmente dans le cas des amines conjuguées, provoquant ainsi un déplacement côté champ faible de ^{15}N.

d) Anilines ^{15}N siliciées

Nous avons étudié en RMN de l'azote-15 les amines siliciées correspondant aux isomères nitrés, *ortho*, *méta*, *para*, du phényltriméthylsilane, (voir spectres figure 2).

Les déplacements chimiques $\delta^{1}H$ du groupe amino, et $\delta^{15}N$ sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés		$\delta^{15}N$ * (ppm)	$\delta^{1}H$ ** (ppm)
o-$^{15}NH_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**26**	-312,54	-0,23
m-$^{15}NH_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**27**	-302,15	-0,02
p-$^{15}NH_2$-C_6H_4-$SiMe_3$	**28**	-305,6 ; -307,2 ; -313,8 ; -317,6 ; -318,7 ***	0

* référence externe : acide nitrique. Le signe négatif indique un déplacement de la résonance de ^{15}N vers les champs forts.
** référence : aniline.
*** voir texte.

L'amine *para* se décompose très rapidement dans $CDCl_3$ et donne plusieurs produits azotés, dont de l'aniline ; par suite, il a été impossible d'attribuer le $\delta^{15}N$ correspondant à l'amine *para* à cause des possibilités d'association dans le mélange. Nous n'avons donc pas pu comparer les déplacements chimiques $\delta^{15}N$ des amines isomères (*o*, *m*, *p*). Cependant, nous avons pu déterminer les $\delta^{1}H$ des groupes amino, et nous avons vu que $\delta^{1}H$ et $\delta^{15}N$ varient parallèlement. Ceci est vérifié pour les composés *ortho et méta* [10]. L'amine *ortho* correspond au champ le plus fort en raison de l'effet stérique du groupe

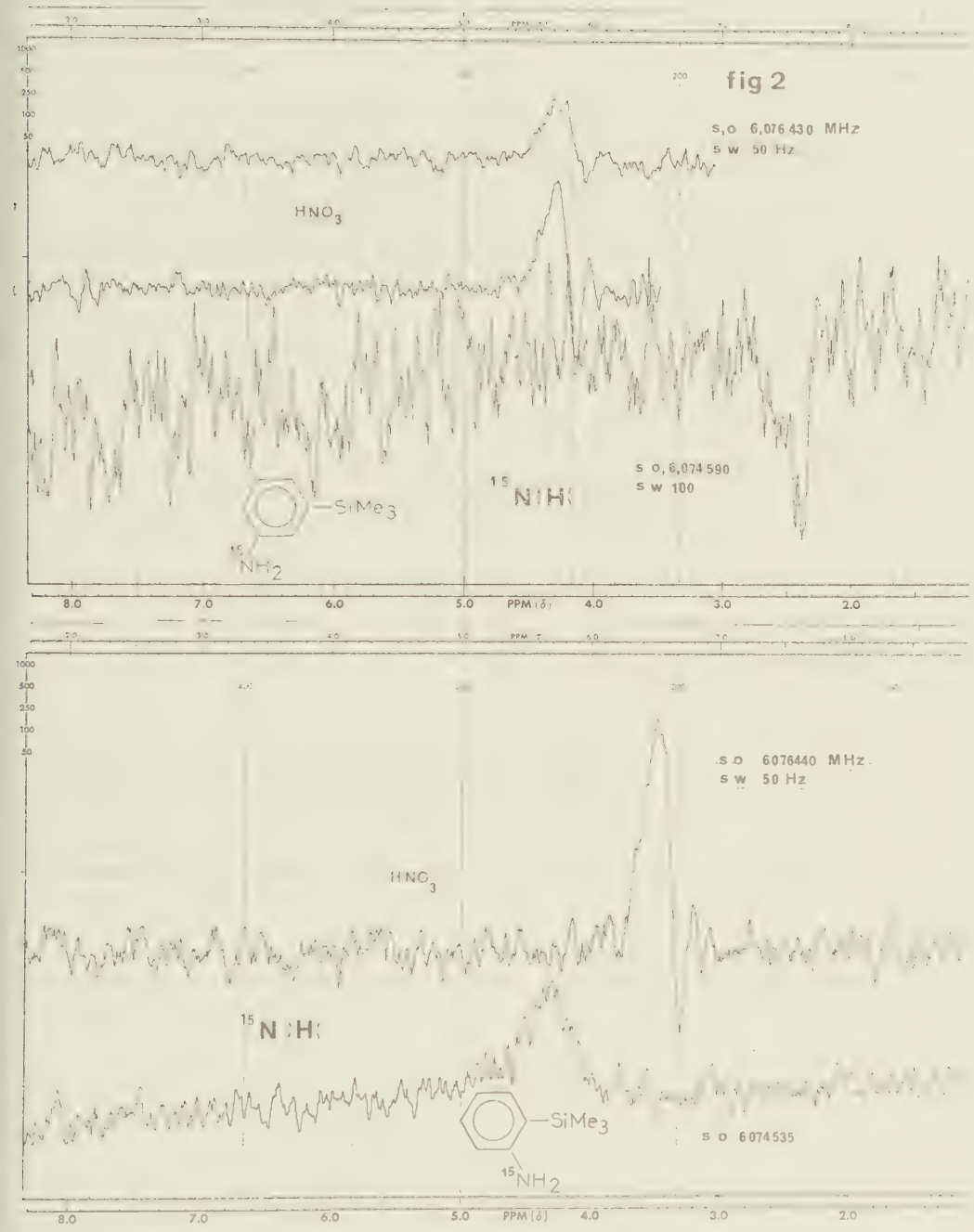


fig 2
s,o 6,076430 MHz
s w 50 Hz
HNO3
s o, 6,074590
s w 100
15NH
SiMe3
15NH2
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
s.o 6076440 MHz
s w 50 Hz
HNO3
15NH
SiMe3
15NH2
s o 6074535
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0

$-SiMe_3$; l'amine *méta* est peu différente de l'aniline car le groupe *méta* est assez loin du groupe NH_2, mais on observe cependant un déplacement côté champ fort dû à l'effet (+I) de $SiMe_3$. On devrait à peu près observer les mêmes déplacements chimiques pour le dérivé *para* . Nous n'avons pas la valeur de $\delta^{15}N$ *para*, mais le déplacement chimique du proton se fait vers les champs faibles quand on passe du *méta* au *para* et devient égal à celui de l'aniline. Ceci semble prouver qu'un effet ($p\pi$-$d\pi$) (-M) compense l'effet (+I) du groupe $SiMe_3$.

REFERENCES.

(1) R.L.LITCHTER, "Determination of Organic Structures by Physical Methods" Vol.3 (F.C.NACHOD, W.D.PHILLIPS, ed.), Academic Press, New-York,

(2) J.A.POPLE, J.Chem.Phys., 1962, 37, 53.

(3) B.E.HOLDER, M.P.KLEIN, J.Chem.Phys., 1955, 23, 1956.
B.M.SCHMIDT, L.C.BROWN, D.WILLIAMS, J.Mol.Spectrosc., 1958, 2, 539 et 1959, 3, 30.
D.HERBISON-EVANS, R.E.RICHARDS, Mol.Phys., 1964, 8, 19.

(4) R.GRINTER, J.MASON, J.Chem.Soc., 1970, A, 2196.
L.O.ANDERSSON, J.MASON, W.Van BRONSWYK, J.Chem.Soc., 1970, A, 296.
A.J.SADLEJ, Org.Mag.Res., 1970, 2, 63.

(5) M.WITANOWSKI, L.STEFANIAK, G.A.WEBB, J.Chem.Soc., 1967, B, 1065.

(6) M.WITANOWSKI, T.URBANSKI, L.STEFANIAK, J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 2569.

(7) D.T.CLARK, J.D.ROBERTS, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 745.

(8) W.BREMSER, I.I.KROSCHWITZ, J.D.ROBERTS, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 6189.

(9) A.A.BOTHNER-BY, private communication.

(10) T.AXENROD, P.S.PREGOSIN, M.J.WIEDER, G.W.A.MILNE, J.Amer.Chem.Soc. 1969, 91, 3681.

(11) H.P.FIGEYS, R.FLAMMANG, Mol.Phys., 1967, 12, 581.

(12) Y.SASAKI, M.SUSUKI, Chem.Pharm.Bull.Japan, 1967, 15, 1429 et 1968, 16, 1187.

(13) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961, 35, 731.

(14) G.BINCH, J.B.LAMBERT, B.W.ROBERTS, J.D.ROBERTS, J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 5564.

(15) A.J.BOURN,E.W.RANDALL, Mol. Phys., 1964, 8, 567.

(16) J.B.LAMBERT, G.BINSCH, J.D.ROBERTS, Proc.Nat.Acad.Sci., 1964, 51, 735.

(17) P.HAMPSON, A.MATHIAS, Mol.Phys., 1966, 11, 541 ;
M.WITANOWSKI, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 5683.

(18) P.HAMPSON, A.MATHIAS, J.Chem.Soc., 1968, B, 674.

(19) P.HAMPSON, A.MATHIAS, Mol.Phys., 1967, 13, 361.

(20) M.WITANOWSKI, H.JANUSZEWSKI, Can.J.Chem., 1969, 47, 1321.

II-4 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR-19.

Des travaux antérieurs ont montré que le blindage de ^{19}F, dans les fluorobenzènes, pouvait être relié à la charge électronique portée par l'atome de fluor et par le carbone auquel il est lié. Le déplacement chimique de ^{19}F est si sensible à la moindre perturbation de la répartition des électrons π du système benzénique qu'il peut être considéré [1] comme le meilleur test pour l'étude de telles interactions.

Suivant une méthode due à SAIKA et SLICHTER [2], le déplacement chimique de ^{19}F est lié au caractère plus ou moins ionique de la liaison C-F. KARPLUS et DAS [3], à l'aide de la théorie LCAO-MO, de la méthode des perturbations et d'approximations convenables ont exprimé le déplacement chimique de ^{19}F en fonction des propriétés suivantes de la liaison C-F : degré de double liaison ρ et degré d'ionicité I. Ils ont montré que, si on prend le monofluorobenzène comme référence, le blindage de ^{19}F augmente quand le caractère de liaison double de C-F diminue, et quand au contraire son degré d'ionicité augmente.

CALDOW [4] a relié le déplacement chimique de ^{19}F dans un composé aromatique fluoré portant un substituant X, par rapport au composé non substitué par X, à la variation de la densité électronique π au niveau des deux atomes:carbone et fluor et, à la variation de l'indice de liaison π : $p(CF)$ de la liaison C-F. Le signal est déplacé vers les champs faibles quand $\rho(CF)$ augmente. BODEN, EMSLEY, FEENEY, et SUTCLIFFE [5] ont montré qu'on peut prévoir de cette façon, le déplacement chimique d'un atome de fluor situé en *méta et para* par rapport à un substituant X.

TAFT a relié les déplacements chimiques des monofluorobenzènes aux paramètres de réactivité du substituant [6,7]. Par exemple, si δ_p est le déplacement chimique du *para*-fluorobenzène substitué par rapport au fluorobenzène [8], la relation est : $\delta_p = -29,5\ \sigma^\circ_R - 7,1\ \sigma_I + 0,60$. σ°_R est le paramètre exprimant l'effet mésomère de X obtenu à partir de la réactivité chimique [9] et σ_I l'effet inductif [10].

Pour les fluorobenzènes substitués en *méta*, l'équation correspondante est : $\delta_m = -7,1\ \sigma_I + 0,60$. Il était évidemment logique de passer aux dérivés pentafluorés C_6F_5Y qui possèdent simultanément des atomes de fluor dans toutes les positions.

Les spectres de RMN de nombreux composés aromatiques fluorés du type C_6F_5Y [11,12] où Y = Cl, Br, I, Me, MeO ou un atome de métal, ont été enregistrés et le déplacement chimique du fluor a été mesuré et relié aux paramètres σ_I et σ°_R. L'étude des dérivés monofluorés avait déjà été étendue aux dérivés du groupe IV [13] dans ce laboratoire, et il nous a paru intéressant d'étudier les déplacements chimiques et les constantes de couplage pour les molécules du type C_6F_5Y où Y = $SiMe_3$, $GeMe_3$, $SnMe_3$.

Résultats.

Les spectres assez complexes, sont du type AMM'XX', mais, pour tous les composés étudiés, les bandes dues aux atomes de fluor en *ortho, méta et para* du substituant Y sont nettement séparées et symétriques, de sorte, qu'au moins en ce qui concerne les déplacements chimiques, une analyse simple du spectre peut être faite.

La bande due au fluor en position *para* est facilement reconnaissable à cause de son intensité moindre (1F) de celles des autres bandes (2F). De plus, le signal se présente comme un triplet de triplets, comme on peut s'y attendre par suite du couplage avec deux paires d'atomes de fluor respectivement en *ortho* et *en méta*. Le plus grand couplage est dû aux atomes F-3 et F-5 en *méta* du substituant, et le plus petit à F-2 et F-6 en *ortho* du substituant, simplement parce que le couplage entre les deux atomes de fluor qui sont en *ortho* l'un par rapport à l'autre (J_o) est beaucoup plus important que celui qui existe (J_m) entre les deux fluors en *méta* l'un par rapport à l'autre [14,15].

Chacune des autres bandes présente une des constantes de couplage précédentes J_o ou J_m, par suite, peut être attribuée sans ambiguité aux atomes de fluor en *ortho et en méta* du substituant. Les valeurs obtenues pour les déplacements chimiques et les constantes de couplage pour nos composés sont données dans les tableaux n° I et II.

Nous avons, pour des raisons qui seront examinées plus loin, effectué deux séries de mesures :

- la première (tableau n°I) à l'aide de solutions à 5% en volume dans le tétrachlorure de carbone nous a permis des comparaisons avec les travaux de FIELDS et coll.[16] : nous utilisions CF_3COOH comme référence externe, et les résultats sont transcrits dans l'échelle basée sur $CFCl_3$ en tenant compte de ce que $CFCl_3$ résonne à 76,54 ppm plus bas que CF_3COOH, c'est-à-dire que : $\emptyset^{ext.}_{CFCl_3} = \emptyset^{ext.}_{CF_3COOH} + 76{,}54$ en comptant positivement les déplacements Ø vers les champs forts.

- la deuxième série de mesures (tableau n°II) porte sur des solutions à 20% dans le benzène, avec C_6F_6 comme référence interne, et les résultats sont exprimés par rapport à $CFCl_3$: $\emptyset^{ext.}_{CFCl_3} = \emptyset^{int.}_{C_6F_6} - 163$ avec les mêmes conventions de signe.

- Tableau I -

	Y		δ_{CF_3COOH} (ppm)			δ_{CFCl_3} (ppm)		
			o	*m*	*p*	*o*	*m*	*p*
1	$SiMe_3$	**43**	48,8	82,8	73,4	115,34	160,65	151,27
2	$GeMe_3$	**44**	48,9	82,8	74,6	115,44	160,65	152,67
3	$SnMe_3$	**45**	43,1	81,9	73,9	119,64	159,77	151,77

- Tableau II -

	Y		$\delta^{int.}_{C_6F_6}$ (ppm)			$\delta^{ext.}_{CFCl_3}$ (ppm)		
			o	*m*	*p*	*o*	*m*	*p*
1	$SiMe_3$	**43**	-35,1	- 1,15	-10,4	127,9	161,85	152,6
2	$GeMe_3$	**44**	-35,0	- 1,39	- 9,50	128	161,61	153,5
3	$SnMe_3$	**45**	-41,0	- 2,24	- 9,94	122	160,76	153,06

Discussion.

Nous avons examiné dans l'introduction les différents paramètres dont dépend le déplacement chimique de ^{19}F. L'étude de monofluorobenzènes [8] a montré que le déplacement chimique du fluor est relié à la densité de charge électronique π sur l'atome de fluor ou sur l'atome de carbone auquel il est lié. Par suite, les valeurs des déplacements chimiques montrent que dans nos composés, la densité de charge électronique π est plus grande en position *para* qu'en position *méta*. Ceci est en accord avec les propriétés connues des dérivés aromatiques pentafluorés qui indiquent que, dans de nombreuses molécules de ce type, la position *para* par rapport au substituant est la plus favorisée quant aux attaques électrophiles [17].

Comme attendu, la plus grande variation dans le déplacement chimique a lieu pour la position *ortho*, avec un intervalle de 6 ppm reflétant la superposition des effets inductif et mésomère du substituant, auxquels s'ajoutent les effets de champ électrique [18] et paramagnétique [19] (effets *ortho*).

Les déplacements chimiques des atomes de fluor en *méta* s'étendent sur un intervalle de seulement 1 ppm, ce qui montre, sans doute, que la position *méta* est peu sensible aux effets de résonance du substituant et, que par suite l'effet de champ électrique est beaucoup moins important en position *méta* qu'en position *ortho*.

Bien que les effets de champ ou les effets d'anisotropie magnétique soient très petits sur la position *para* [18] en raison de son éloignement, l'intervalle des déplacements chimiques est de 1,26 ppm, ce qui reflète une conjugaison importante, et peut être attribué à la modification des effets mésomère et inductif par interaction stérique des

groupes MMe_3 avec les atomes de fluor en *ortho*.

Du côté des constantes de couplage, la situation est moins claire, parce que si les multiples mécanismes du couplage $^{19}F-^{19}F$ ont été assez complètement répertoriés [20], leurs importances relatives sont encore l'objet de discussions [21]. Il est bien connu, en effet, que les couplages $^{19}F-^{19}F$ sont bien plus grands que les couplages H-H, même si on tient compte du rapport μ_F/μ_H ; que les signes ne suivent pas toujours ceux des couplages H-H homologues ; et qu'enfin, ^4J F-F est souvent plus grand que ^3J F-F.

Il a été affirmé [22] que ceci était dû à ce que, contrairement au proton, le fluor possède des orbitales *p* et que des interactions électron liant-orbitale ou orbitale-orbitale pouvaient intervenir, mais des calculs théoriques montrent que ces deux facteurs ne peuvent représenter plus de 2 Hz dans les systèmes aromatiques [22]. GUTOWSKY et coll. [21] ont, en tout cas, montré très nettement que contrairement à ce qui se passe pour les couplages H-H, le terme de FERMI n'est pas prédominant et que de plus , les terres à deux électrons sont tous importants.

Il faut noter que le terme d'interaction $p\pi$ est indépendant de la position *o-m ou p*, que le terme $p\sigma$ est surtout important en *ortho* (négatif) et en *para* (positif), que des constantes de couplage, petites en valeur absolue dans les positions *méta et ortho*, le sont par compensation de termes de valeurs voisines qui peuvent être grands (20 Hz), ce qui rend l'interprétation hasardeuse, si la répartition des électrons n'est pas bien connue.

Nous étudierons, d'abord, les déplacements chimiques, et pour cela, nous avons utilisé des relations empiriques entre les paramètres RMN et les constantes de HAMMETT tirées de la littérature.

Relations entre J_{24} et ϕ_p, ϕ_m.

Diverses relations entre les constantes de couplage J_{24} et les déplacements chimiques des atomes de fluor en *méta et en para* ont été proposées. Elles tendent à montrer l'importance relative des effets inductif (σ_I) et résonant (σ°_R) sur J_{24}. Nous retiendrons [12] :

(1) $J_{24} = - 0,453\ \phi_p + 71,98$
(2) $J_{24} = - 1,47\ \phi_m + 239,3$
(3) $J_{24} = - 0,524\ \phi_p + 0,262\ \phi_m + 40,69$

Dans ces relations ϕ_p, comme nous le verrons ultérieurement, est plus sensible à σ°_R que ϕ_m, et c'est l'inverse pour σ_I. L'importance relative des coefficients pour ϕ_p et ϕ_m reflète donc l'importance des effets résonant et inductif. Si on applique ces équations dans la série étudiée, on trouve les résultats qui sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

C_6F_5-MMe_3		M = Si	M = Ge	M = Sn
J_{24} d'après	(1)	2,86	2,45	2,65
	(2)	1,4	1,8	3,0
	(3)	3,13	2,6	2,6
J_{24} mesuré		3,15	2,51	1,97

On remarque que les valeurs trouvées pour M = Sn sont systématiquement trop grandes, ce qui peut revenir à dire que les valeurs de ϕ_p et ϕ_m sont trop faibles, par rapport à ce qu'on attend des effets électroniques.

Il y a probablement un effet de type anisotropique. Quand M=Si ou Ge, l'accord entre les valeurs expérimentale et calculée est satisfaisant pour la relation (1), mais pas pour (2). J_{24} comme ϕ_p semblent dépendre nettement de $\sigma°_R$, mais la variation de J_{24} parait, toutes proportions gardées, plus importante.

La relation (3) conduit à des résultats tout-à-fait concordants si M=Si ou Ge, et fait jouer le rôle principal à ϕ_p, donc à $\sigma°_R$. HOGBEN et coll.[12] ont montré que si dans C_6F_5Y, Y est électron-attracteur par résonance, J_{24} est grand et positif, mais ϕ_p est petit et que si Y est électron-donneur, J_{24} est négatif et grand en valeur absolue, tandis que ϕ_p est grand, (le signe de J_{24} étant donné en supposant $J°_{F-F}$ positif). Si Y = CH_3, J_{24} = 0 et ϕ_p = 160 ppm. Les valeurs observées ici sont :

	Si	Ge	Sn
ϕ_p	152,6	153,5	153,06
J_{24}	3,15	2,51	1,97

Les substituants MMe_3 se classent donc nettement parmi les attracteurs d'électrons π et le plus actif est évidemment $SiMe_3$.

Relations entre les déplacements chimiques et les constantes $\sigma_I(Y)$ et $\sigma°_R(Y)$.

A la suite des travaux de TAFT reliant $\sigma_I(Y)$ et $\sigma°_R(Y)$ aux déplacements chimiques ϕ_p et ϕ_m du fluor dans les composés *p* et *m*-F-C_6H_4-Y [6,7,8], quelques auteurs ont tenté d'étendre ces résultats aux dérivés pentafluorés. L'avantage évident est que ϕ_p et ϕ_m sont déterminés sur le même produit. C'est ainsi que LAWRENSON [11] a proposé les relations :

(4) $\phi_p\ (CFCl_3) = -\ 39,7\ \sigma^\circ_R - 12,9\ \sigma_I + 154,4$

(5) $\phi_m\ (CFCl_3) = -\ 7,2\ \sigma^\circ_R - 5,3\ \sigma_I + 162,9$

qui ont été reprises par FIELDS et coll.[16] qui les ont ajustées pour utiliser CF_3COOH comme référence. HOGBEN et coll.[12] ne proposent pas moins de 12 équations reliant ϕ_p, ϕ_m et J_{24} à σ_I, σ°_R, σ_m et σ_p . Ces différentes relations sont pratiquement impossibles à confronter, parce que les conditions expérimentales, solvant, concentration, référence, sont différentes : 15% en volume dans $CFCl_3$ pour les relations (4) et (5), 5% dans CCl_4 [16] et 30% dans le benzène [12]. Dans les deux premiers cas, l'effet de solvant est négligeable. Nous avons donc dû effectuer deux séries de mesures, l'une en solution à 5% dans CCl_4, l'autre en solution benzénique.

Relations entre ϕ_p, ϕ_m, σ_I et σ°_R (solvant CCl_4)

Les paramètres qui nous intéressent sont les suivants :

	Si	Ge	Sn
ϕ_p	151,27	152,67	151,77
ϕ_m	160,65	160,65	159,77

Les relations (4) et (5) permettent de calculer les valeurs de σ_I et σ°_R suivantes :

	$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
σ_I	- 0,25	- 0,5	- 0,55
σ°_R	+ 0,19	+ 0,24	+ 0,30
σ_p	- 0,06	- 0,25	- 0,25

Quelle confiance doit-on accorder à ces résultats ? Dans le cas du silicium, on peut noter que la plupart des résultats antérieurs s'accordent pour donner $\sigma_p \simeq - 0,07$.

Ce qui fait du groupe $SiMe_3$ un substituant très faiblement donneur par compensation de l'effet (+I) et de l'effet (-M) par conjugaison $p\pi$-$d\pi$. Ceci est en parfait accord avec les résultats de la spectrométrie photoélectronique. Nous noterons que σ°_R est bien plus grand dans les dérivés pentafluorés que dans les dérivés monofluorés, où il a été obtenu par KATRITZKY et Coll.[23] une valeur $\sigma^\circ_R = + 0,05$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par DONNIER [24] et par ce que l'on connait des propriétés chimiques des cycles aromatiques perfluorés, dans lesquels l'atome de fluor est très donneur par résonance [25].

Relations entre ϕ_p, ϕ_m, σ_I, σ°_R, σ_p, σ_m *et* J_{24}.

La littérature récente ne propose pas moins de 13 équations reliant tout ou partie de ces paramètres. Celles qui sont reproduites ci-dessous sont tirées de la référence (12). Les paramètres utiles, tirés du tableau I, sont les suivants :

	$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
ϕ_p	152,6	153,5	153,06
ϕ_m	161,85	161,61	160,74
J_{24}	3,15	2,51	1,97

La plupart de ces équations conduisent à des valeurs de σ aberrantes, et tout particulièrement celles qui ne font intervenir qu'une seule constante σ. Ainsi, l'équation (4) conduit dans l'ordre, aux valeurs de σ°_R suivantes : -0,073 , -0,093 et -0,084, qui feraient des groupes $M\text{-}Me_3$ des donneurs par résonance. De même, l'équation (6) les fait apparaître comme des substituants électron-attracteurs par effet inductif. Les équations (5) et (8) ne valent pas mieux.

* (4) $\phi_p = -52,28\sigma_R^\circ + 148,74$

(5) $\phi_p = -22,24\sigma_p + 159,47$

(6) $\phi_m = -8,31\sigma_I + 164,64$

(8) $J_{24} = 22,26\sigma_R^\circ + 3,81$

* numérotation conforme à la référence 12.

Les conclusions basées sur des relations faisant intervenir trois paramètres conduisent à des résultats interprétables sinon indiscutables.

Des équations (1) et (2), on peut tirer les valeurs de σ°_R suivantes :

	$SiMe_3$	$GeMe_3$	$SnMe_3$
σ°_R	+ 0,03	+ 0,08	+ 0,13

qui ne correspondent pas à ce qu'on peut attendre des énergies relatives des orbitales *d* disponibles (3*d*, 4*d*, 5*d*), ni des dimensions des atomes, mais fait de ces trois groupes, des substituants faiblement électron-attracteurs par résonance, ce qui est acceptable.

Si on calcule σ_I, on obtient pour $SiMe_3$: $\sigma_I = -0,08$, ce qui donne $\sigma_p = -0,05$, valeur qui est en bon accord avec les données de la littérature [26] : $\sigma_p = -0,07$. Par contre, pour $GeMe_3$ et $SnMe_3$, on trouve 1 et +0,1, ce qui n'a aucun sens. Il semble que, lorsque l'on passe de substituants ayant des électrons appartenant à la couche 2 à des substituants dont la couche de valence est une couche 3, on puisse rendre compte des faits observés en mettant en cause la sous-couche 3*d*, mais que si on considère des éléments de plus en plus lourds, tout ce qui peut être proposé comme corrélations pour expliquer les effets électroniques, soit à revoir.

La relation (3) qui relie J_{24} à σ_I et σ°_R, prévoit correctement la valeur de J_{24} dans le dérivé silicié : 3,11 contre 3,15 mesuré . Elle ne peut être testée dans les deux autres cas.

On peut tenter de comparer la variation de J_{24} et celle de ϕ_p ou ϕ_m . Suivant la nature du substituant, ϕ_p étant plus sensible à l'effet résonant, susceptible d'agir à travers le cycle, qu'à l'effet inductif, une étude de J_{24}=f (ϕ_p) ou f(ϕ_m) doit permettre de savoir de quoi dépend J_{24}. Il a été proposé [12] :

(6) $J_{24} = - 0,453 \ \phi_p + 71,98$

(7) $J_{24} = - 1,47 \ \phi_m + 239,3$

(8) $J_{24} = - 0,524 \ \phi_p + 0,262 \ \phi_m + 40,69$

Les valeurs de J_{24} calculées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, à côté des valeurs expérimentales :

	(6)	(7)	(8)	mes.
Si	2,86	1,4	3,13	3,15
Ge	2,45	1,8	2,6	2,51
Sn	2,65	3,0	2,6	1,97

Il est clair que J_{24} et ϕ_m n'ont rien de commun dans cette série. Par contre, ϕ_p ou une combinaison linéaire de ϕ_p et ϕ_m présente des variations avec le substituant, assez analogues à celles de J_{24}, au moins pour $SiMe_3$ et $GeMe_3$. Dans le cas de $SnMe_3$, aucun des résultats n'est satisfaisant. Que conclure des résultats ci-dessus ?

Il semble bien que le groupe $SiMe_3$ se comporte comme un électron-donneur faible par résonance : $\sigma°_R$ = +0,19 ou + 0,03, mais que son effet (+I) soit plus fort : -0,25 ou -0,08.

On peut avec réserve, étendre cette conclusion au germanium. Le recoupement des différentes méthodes nous incite à accorder de la valeur aux conclusions relatives au silicium.

Relation entre ϕ_o et J_{26} .

HOGBEN et coll.[12] ont trouvé des relations entre les constantes de couplage J_{35}, J_{26} et ϕ_o, mais aussi entre ϕ_o et l'électronégativité du substituant X. En particulier : $E_X = 0{,}0371\ \phi_o - 2{,}68$. Les valeurs de ϕ_o obtenues dans le cas de nos composés sont les suivantes :

	$\delta^{int.}_{C_6F_6}$(Hz)	$\delta^{int.}_{C_6F_6}$(ppm)	$\phi = \delta^{ext}_{CFCl_3}$	E_X
Si	- 3305	- 35,1	127,9	2,05
Ge	- 3304	- 35,0	128	2,05
Sn	- 3852	- 41,0	122	1,84

On en déduit les valeurs de E_X inscrites dans la dernière colonne du tableau précédent. Celles-ci sont en bon accord avec celles données par ALLRED et ROCHOW [27] (Si : 1,90 ; Ge : 2,01 ; Sn : 1,96), comme on pouvait s'y attendre puisqu' en position *ortho* l'effet inductif est prépondérant.

Nous n'avons pas pu tirer parti des relations mettant en jeu J_{26}, car le signal des fluors en *ortho* est obscurci par un couplage à longue distance entre le fluor et les 9 protons des groupes MMe_3 . Ces couplages ont été étudiés en RMN du proton par DONNIER [24] et trouvés respectivement égaux à : Si : 2,0 Hz ; Ge : 1,2 Hz ; Sn : 0,9 Hz, valeurs que nous retrouvons sur le spectre du fluor.

Une seule relation fait intervenir J_{35} sans J_{26}, il s'agit de : $\phi_p = 5{,}61\ J_{35} + 146{,}90$; nous l'avons appliquée à nos composés et les résultats sont donnés ci-après :

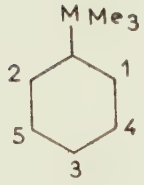
	ϕ_p(exp)	J_{35}	ϕ_p (calc.)
Si	152,6	1,2	153,28
Ge	153,5	1,2	153,28
Sn	153,06	1,37	154,18

La seule conclusion qu'on puisse en tirer, est que la validité de cette relation est médiocre.

Analyse des spectres.

Les spectres ont pu être analysés très exactement grâce à un programme du type LAOCOON adapté à la calculatrice IBM 1130. Nous avons bénéficié, en ce domaine, de l'aide de P.BROUANT. Les résultats sont donnés avec les notations habituelles aux programmes de calcul en RMN, dans les tableaux ci-dessous et sont estimés exacts à 0,1 Hz près. Seules les valeurs de J_{26} sont sujettes à caution pour les raisons signalées précédemment.

Spectres enregistrés dans le benzène.



$W_i = \phi_i$ exprimé en Hz à 94,1 MHz.

M = Si

$W_1 = W_2 = 12040$	$A_{12} = 4,2$	$A_{15} = A_{24} = -10,7$
$W_3 = 14360$	$A_{13} = A_{23} = 3,3$	$A_{34} = A_{35} = 19,2$
$W_4 = W_5 = 15230$	$A_{14} = A_{25} = 23,9$	$A_{45} = 1,2$

M = Ge

$W_1 = W_2 = 12040$	$A_{12} = 4,2$	$A_{15} = A_{24} = -10,7$
$W_3 = 14440$	$A_{13} = A_{23} = -2,5$	$A_{34} = A_{35} = 20,2$
$W_4 = W_5 = 15210$	$A_{14} = A_{25} = 23,9$	$A_{45} = 1,2$

M = Sn

$W_1 = W_2 = 11480$	$A_{12} = 4,378$	$A_{15} = A_{24} = -11,58$
$W_3 = 14400$	$A_{13} = A_{23} = -1,97$	$A_{34} = A_{35} = 19,7$
$W_4 = W_5 = 15130$	$A_{14} = A_{25} = 27,25$	$A_{45} = 1,37.$

Spectres enregistrés dans CCl_4.

Les conditions d'enregistrement sont moins bonnes que pour les spectres en solution benzénique et les erreurs sur les A_{ij} sont estimées à $\pm$ 0,2 Hz.

$W_i = \phi_i$ exprimé en Hz à 94,1 MHz.

M = Si

$W_1 = W_2 = 10850$
$W_3 = 14230$
$W_4 = W_5 = 15120$

Les constantes de couplage A_{ij} sont identiques à celles observées pour les spectres de la solution benzénique.

M = Ge

$W_1 = W_2 = 10860$
$W_3 = 14360$
$W_4 = W_5 = 15120$

$A_{12} = 4,2$ $A_{15} = A_{24} = -10,7$
$A_{13} = A_{23} = -3,3$ $A_{34} = A_{35} = 19,2$
$A_{14} = A_{25} = 23,90$ $A_{45} = 1,2.$

M = Sn

$W_1 = W_2 = 11260$
$W_3 = 14280$
$W_4 = W_5 = 15025$

$A_{12} = 4,2$ $A_{15} = A_{24} = -10,7$
$A_{13} = A_{23} = 1,578$ $A_{34} = A_{35} = 19,02$
$A_{14} = A_{25} = 23,90$ $A_{45} = 1,20.$

REFERENCES.

(1) R.W.TAFT, E.PRICE, I.R.FOX, I.E.LEWIS, K.K.ANDERSEN, T.DAVIS, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 3146.

(2) A.SAÏKA, C.P.SLICHTER, J.Chem.Phys., 1954, 22, 26.

(3) M.KARPLUS, T.P.DAS, J.Chem.Phys., 1961, 34, 1683.

(4) G.L.CALDOW, Mol.Phys., 1966, 11, 71.

(5) N.BODEN, J.W.EMSLEY, J.FEENEY, L.H.SUTCLIFFE, Mol.Phys., 1964, 8, 133.

(6) R.W.TAFT, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 1045.

(7) R.W.TAFT, J.Phys.Chem., 1960, 64, 1805.

(8) R.W.TAFT, E.PRICE, I.R.FOX, I.E.LEWIS, K.K.ANDERSEN, G.T.DAVIS, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 709, 3146.

(9) R.W.TAFT, J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 5352.

(10) R.W.TAFT, "Steric effect in organic chemistry", Newmann Ed., J.WILEY and Sons Inc., 1956, p.594.

(11) I.J.LAWRENSON, J.Chem.Soc., 1965, 1117.

(12) M.G.HOGBEN et W.A.G.GRAHAM, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 283 et les références qui y sont contenues.

(13) J.M.ANGELELLI, J.C.MAIRE, Bull.Soc.Chim., 1969, 1311 et 1861.

(14) H.S.GUTOWSKY, C.H.HOLM, A.SAIKA, G.A.WILLIAMS, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 4596.

(15) D.F.EVANS, Mol.Phys., 1963, 6, 179.

(16) R.FIELDS, J.LEE, J.Chem.Soc., 1968, B, 308.

(17) Y.VIGNOLLET-LIMOUZIN, Thèse de Doctorat de Spécialité, Marseille 1968.

(18) N.BODEN, J.W.EMSLEY, J.FEENEY, L.H.SUTCLIFFE, Mol.Phys., 1964, 8, 133.

(19) E.PITCHER, A.D.BUCKINGHAM, F.G.A.STONE, J.Chem.Phys.1962, 36, 124.

(20) J.W.EMSLEY, J.FEENEY, L.H.SUTCLIFFE,"High Resolution Nuclear Magnetic Spectroscopy", Pergamon Press London 1965, p.188.

(21) H.S.GUTOWSKY, G.A.WILLIAMS, J.Chem.Phys. 1959, 30, 717.

(22) J.A.POPLE, Mol.Phys., 1958, 1, 216.

(23) J.M.ANGELELLI, R.T.BROWNLEE, A.R.KATRITZKY, R.D.TOPSOM, J.Amer.Chem. Soc. 1969, 91, 4500.

(24) M.DONNIER, Thèse de Doctorat de Spécialité, Marseille 1972.

(25) D.T.CHAMBERS, Communication personnelle.

(26) C.G.SWAIN, E.C.LUPTON, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 90, 4328.

(27) A.L.ALLRED, E.G.ROCHOW, J.Inorg.Nucl.Chem., 1958, 5, 269.

III - SPECTROMETRIE DE MASSE.

Interaction entre l'atome de silicium et le noyau phényle.
Etude du spectre de masse du para-triméthylsilylacétanilide **19**

De nombreux essais [1,2,3,4,5] ont été tentés pour estimer en spectrographie de masse les vitesses relatives des fragmentations d'ions organiques. Pour ce faire, on étudie le plus souvent l'influence des substituants sur les abondances relatives de l'ion parent et des ions fragments. Dans cette méthode, développée par McLAFFERTY et BURSEY [1], le rapport de l'abondance de l'ion fragment $(A)^+$ (par rapport au pic principal) et de l'abondance de l'ion moléculaire $(M)^+$ est considéré comme une mesure de la vitesse de la réaction $(M)^+ \longrightarrow (A)^+ (+N)$.

Si on pose $\frac{(A)^+}{(M)^+} = Z$ pour un composé aromatique substitué, et si Z_o est la valeur correspondante de ce même rapport pour le dérivé non substitué pris comme référence, $\frac{Z}{Z_o}$ mesure la vitesse relative de la réaction $(M)^+ \longrightarrow (A)^+ (+N)$ pour un dérivé substitué, par rapport à la vitesse de la même réaction pour le dérivé non substitué.

L'équation de HAMMETT $\log \frac{k}{k_o} = \sigma\rho$ permet de relier l'influence des substituants en *méta* et *para* sur le cycle benzénique avec les constantes de vitesse ou d'équilibre des réactions. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont étudié la fonction $\log \frac{Z}{Z_o} = f(\sigma \text{ ou } \sigma^+)$ et ont trouvé souvent des relations linéaires [6] qui permettent des comparaisons avec les valeurs σ_p de HAMMETT déterminées en solution [7].

Il semble maintenant certain, que ces corrélations montrent que les structures des ions moléculaires qui subissent la fragmentation peuvent être directement reliées aux

structures des molécules avant l'ionisation (principe de FRANCK-CONDON).

Dans le cas des acétanilides substitués en *para*, les deux principaux ions observés sur les spectres de masse sont les ions : $(M - C_2H_2O)^+$ (m/e = M-42) et $(MeCO)^+$ (m/e = 43). Ils sont obtenus d'après le schéma 1. La perte du cétène C_2H_2O proviendrait d'un réarrangement : schéma 2. L'obtention de $(MeCO)^+$ serait due à la rupture de la liaison entre l'azote et le carbonyle : schéma 3.

GAMBLE et coll.[6], ont ainsi étudié par spectrographie de masse des séries d'acétanilides *méta et para*-substitués. Ils ont posé $Z_2 = \frac{(MeCO)^{+\bullet}}{(M)^+}$ et obtenu une excellente corrélation linéaire entre $(1+\log \frac{Z_2}{Z_o})$ et les constantes σ^+ [8] pour des spectres de masse enregistrés à 50 eV. Rappelons que $(M)^{+\bullet} = Y\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{+\bullet}{N}H\text{-}CO\text{-}CH_3$. Le choix de σ^+ est dicté par le fait que les fragments se forment à partir d'une espèce chimique (l'ion moléculaire) positivement chargée, analogue aux intermédiaires cationiques qui interviennent dans la réaction de solvolyse qui sert de base à cette échelle. Il n'en demeure pas moins vrai que les effets électroniques ne sont pas seuls à intervenir et que des effets stériques s'opposant à la stabilisation du cation $(M)^+$ par conjugaison, peuvent en favoriser la fragmentation, ainsi que cela a été montré récemment dans le cas des acétanilides *ortho*-substitués[9].

Après avoir retracé (fig.1 et tableau 1) la droite correspondant aux acétanilides *para*-substitués comportant les groupes Y= CH_3, H, NO_2 pour permettre une comparaison avec les résultats antérieurs[6], nous avons étudié le *para*-triméthylsilylacétanilide dont le spectre observé à 50 eV est décrit dans le tableau II.

- Tableau I -

Y	Z_2	Z_o	$\frac{Z_2}{Z_o}$	$1+\log \frac{Z_2}{Z_o}$	σ^+_p(a)
Me	0,51		0,738	0,868	-0,256
NO_2	2,25		3,260	1,513	+0,740
H		0,69		1	0
$SiMe_3$	0,33		0,464	0,666	

(a) voir ref.10.

- Tableau II -

m/e	I%	m/e	I%	m/e	I%
209	1	151	8,2	91	3,1
208	6	150	35,1	74	2,1
207	100	142	1,9	73	6,2
194	4,1	107	1	45	3,9
193	15,9	106	5,9	44	2,9
192	96	105	0,7	43	13
165	2	93	1,4		
152	2	92	0,3		

Schéma 1

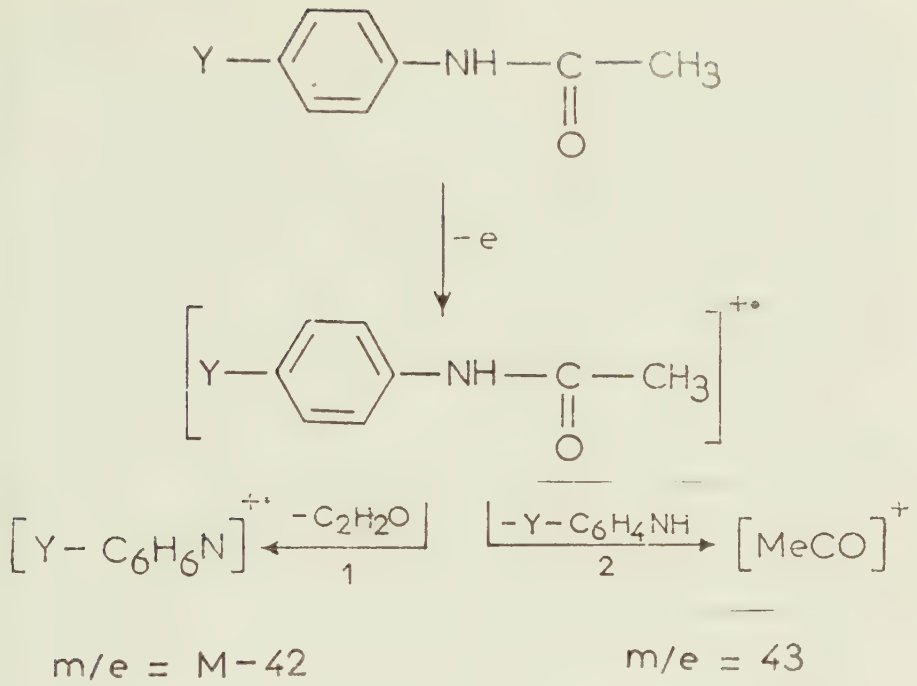


Schéma 2

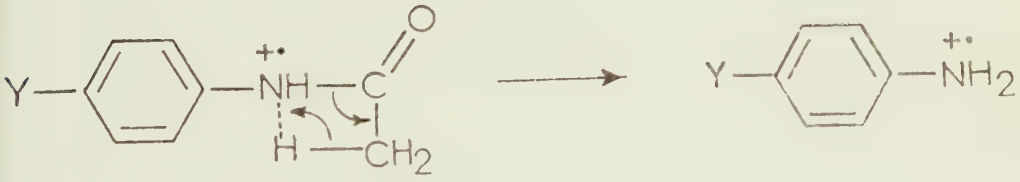
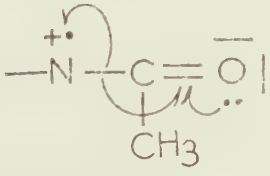


Schéma 3



On remarque, en dehors des pics à 207 (M), 165 (M-42) et 43 correspondant à des fragments caractéristiques des acétanilides et discutés ci-dessous, deux pics métastables dûs aux fragmentations représentées par le schéma 4.

Les acétanilides ne présentent pas de pic important correspondant à la fragmentation $M^+ \xrightarrow{-CH_3^\bullet} (M-CH_3)^+$. Il s'agit donc du départ d'un radical méthyle provenant du groupement $SiMe_3$.

D'après la droite $(1+\log \frac{Z_2}{Z_o}) = f(\sigma^+)$, on détermine $\sigma_p(SiMe_3)$, en reportant la valeur $Z_2 = 0,464$ pour l'acétanilide silicié : on obtient $\sigma^+_p(SiMe_3) = -0,49$.

Pour permettre une comparaison avec les valeurs $\sigma_p(SiMe_3)$ trouvées en solution [6] par étude des effets de solvant en RMN dans les composés du type *p*-Me_3Si-C_6H_4-Z avec Z = -$\overset{+}{O}H$-CH_3, nous avons calculé la valeur $\sigma_p(SiMe_3)$ correspondant à $\sigma^+_p(SiMe_3) = -0,49$ en utilisant la relation donnée par SWAIN et coll.[10] :

$\sigma^+_p = a\,\sigma_m + b\,\sigma_p + i$, avec pour σ_m, a, b, i, les valeurs suivantes : $\sigma_m(SiMe_3) = -0,040$, $a = -0,84 \pm 0,28$; $b = 1,81 \pm 0,20$; $i = 0,07 \pm 0,6$ (tableau III de la réf.8)

Le calcul conduit à la valeur suivante : $\sigma_p(SiMe_3) = -0,25$. Or, nous avions trouvé $\sigma_p(SiMe_3) = -0,15$ pour le dérivé *p*-Me_3Si-C_6H_4-$\overset{+}{\underset{H}{O}}$-$CH_3$ (*para*-triméthylsilylanisole protoné par le T.F.A.). Le groupe -$\overset{+}{O}H$-CH_3 se rapproche, par sa charge, de -$\overset{+}{N}H$-CO-CH_3, mais la comparaison des deux valeurs de σ_p montre que, pour Z = -$\overset{+}{N}H$-CO-CH_3, le groupe $SiMe_3$ est bien plus donneur que pour Z = -$\overset{+}{O}H$-CH_3. Cela confirme ce que nous avions plusieurs fois constaté [7,11] à savoir que l'interaction entre un atome de silicium et un noyau aromatique portant en *para* un substituant Z dépend très largement de la nature de Z.

REFERENCES.

(1) F.W.Mc.LAFFERTY, M.M.BURSEY, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 5299.

(2) M.M.BURSEY, Org.Mass.Spectroscopy, 1968, 1, 31.

(3) a) R.NICOLLETTI, D.A.LIGHTER, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 2997 et Tetrahedron Letters 1968, 4553.

b) P.BROWN, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 2694, 4459 et 4461.

(4) F.W.Mc.LAFFERTY, M.M.BURSEY, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 529.

(5) H.E.AUDIER, G.BOUCHOUX, M.FETIZON, Bull.Soc.Chim., 1971, 858.

(6) A.A.GAMBLE, J.R.GILBERT, J.G.TILLET, J.Chem.Soc., 1970, (B),1231.

(7) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, J.M.ANGELELLI, J.Organometal.Chem.1970, 22, 313.

(8) H.C.BROWN, Y.OKAMOTO, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 4979.

(9) S.A.BENEZRA, M.M.BURSEY, J.Chem.Soc., 1971,(B), 1515.

(10) C.G.SWAIN, E.C.LUPTON, Jr., J.Amer.Chem.Soc.,1968, 90, 4328.

(11) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, A.D.BAKER, D.M.TURNER, J.Organometal.Chem. 1968, 18, 349.

Schéma 4

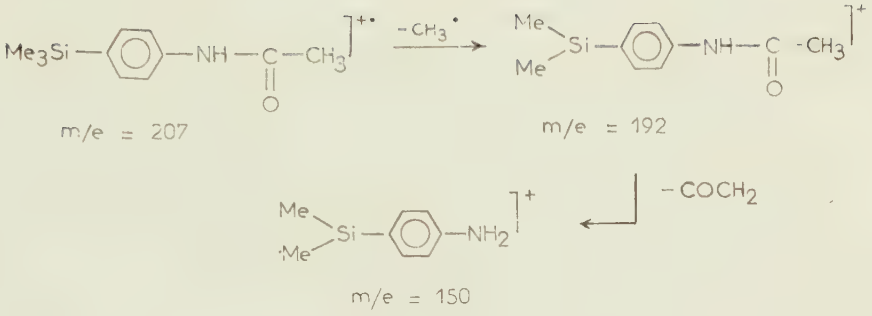
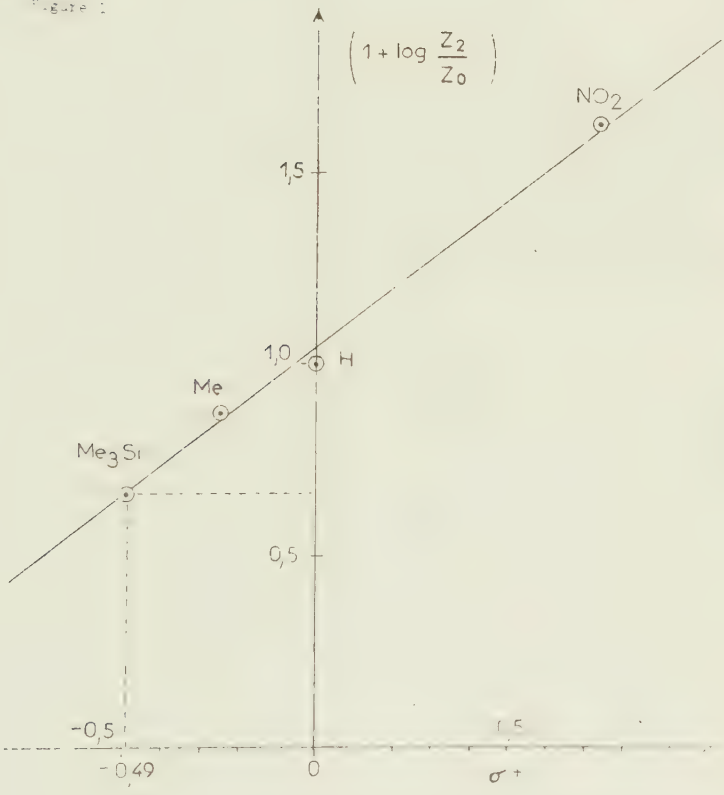


Figure 1



IV - RESONANCE QUADRIPOLAIRE DES COMPOSES DU TYPE p-Cl-C_6H_4-M-Me_3, M = C, Si, Ge, Sn.

La spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (NQR) consiste en l'absorption par la matière, d'ondes radio, en l'absence de champ magnétique.

L'appareillage est remarquablement simple et sera décrit plus loin.

Définissons tout d'abord les principes de base de la résonance quadripolaire.

Principe Généraux.

La résonance quadripolaire nucléaire a son origine dans les interactions électriques qui interviennent entre les noyaux et les électrons d'un atome ou d'une molécule (1).

Au premier abord, une molécule se présente comme étant un nuage chargé s'étendant sur plusieurs angströms et englobant les noyaux. Ces derniers portent également une distribution de charge, mais celle-ci est beaucoup plus petite en dimensions ($\approx 10^{-4}$ Å).

On peut s'interroger sur la symétrie de la distribution de la charge nucléaire. On a remarqué que tous les noyaux possédant un moment magnétique et un spin $I \geq 1$, ont un moment électrique quadripolaire. Ce moment est dû à ce que la distribution de la charge nucléaire n'a pas une symétrie sphérique : la distribution de charge qui est autour d'un noyau en rotation, est représentée par un ellisoide de révolution. Celui-ci dérive d'une sphère soit par compression, soit par extension, suivant une direction donnée (figure 1).

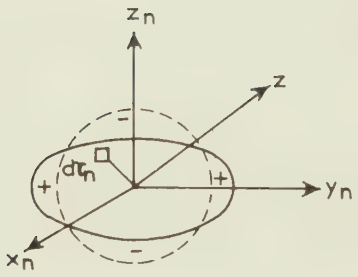


Figure 1

Le moment quadripolaire d'une telle distribution de charge est défini par la relation :

$$eQ = \int \rho_n (3z^2 - r_n^2)\, d\tau_n \qquad (1)$$

où ρ_n est la densité de charge nucléaire dans un volume élémentaire $d\tau_n$ et e la charge de l'électron. L'intégrale est étendue à tout le volume nucléaire.

Il est évident que le moment quadripolaire est positif pour un sphéroide allongé et négatif pour un sphéroide aplati :

$\overline{z^2} > \frac{\overline{r^2}}{3}$

$eQ > 0$

$\overline{z^2} < \frac{\overline{r^2}}{3}$

$eQ < 0$

La compression de la sphère d'origine a chassé la charge positive de deux régions que nous avons notées - et l'a transférée en deux autres régions marquées + .

Autrement dit, à partir d'une distribution de charge sphérique, la compression a donné naissance à deux dipôles électriques antiparallèles.

Le noyau peut interagir avec son environnement, quand il est placé dans un gradient de champ électrique ne possédant pas un trop haut degré de symétrie (c'est-à-dire qu'il n'est pas entouré seulement d'électrons dans l'état fondamental s lui appartenant). Cette interaction dépend de l'orientation du spin nucléaire.

Considérations théoriques.

D'après ce qui précède, la forme du potentiel créé par le noyau en un point P (OP=R) ne sera pas de la forme 1/R. Si on considère une charge +Z répartie dans un volume (v) (fig.2) si q_i est la charge contenue dans le volume dv_i entourant $M_i(x_i, y_i, z_i)$, le potentiel créé au point P par le noyau sera de la forme :

$$V = \underbrace{1/R \; \Sigma \; q_i}_{A} + \underbrace{1/R^2 \Sigma \; q_i r_i \cos \phi}_{B} + \underbrace{1/2R^3 \; \Sigma \; q_i r_i^2 (3\cos^2\phi - 1)}_{C}$$

A représente le terme de Coulomb, si on considère le noyau comme étant une charge ponctuelle;
B est le terme dipolaire (en $1/R^2$) ;
C représente le terme quadripolaire (en $1/R^3$).

Si l'on se place au centre de gravité des charges, le terme dipolaire est nul ; l'expression du potentiel devient :

$V = Z/R + 1/2R^3 \Sigma q_i r_i^2 (3\cos^2\phi - 1)$

où en posant : $Q = q_i r_i^2 (3\cos^2\phi - 1)$,

$V = Z/R + Q/2R^3$.

En tenant compte de ce que $\cos\phi = \alpha x_i + \beta y_i + \gamma z_i$

où α, β, γ sont les cosinus directeurs, Q devient :

$$Q = \alpha^2 Q_x^2 + \beta^2 Q_y^2 + \gamma^2 Q_z^2 + 2\alpha\beta\, Q_{xy} + 2\beta\gamma\, Q_{yz} + 2\alpha\gamma\, Q_{xz}$$

avec $Q_x^2 = \int \rho(3x^2 - r^2)dv$ $\qquad Q_{xy} = \int \rho\, 3xydv$

$Q_y^2 = \int \rho(3y^2 - r^2)dv$ $\qquad Q_{yz} = \int \rho\, 3yzdv$

$Q_z^2 = \int \rho(3z^2 - r^2)dv$ $\qquad Q_{xz} = \int \rho\, 3xzdv$

Q_x^2, Q_y^2, Q_z^2 sont fonction de la répartition et indépendants du point P défini par R, α, β, γ.

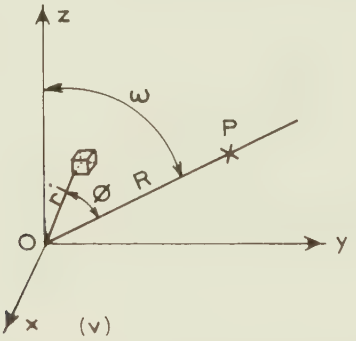


Figure 2

Pour des noyaux stables, on considère que la répartition des charges est de révolution, c'est-à-dire qu'elle possède un axe de symétrie et un plan équatorial. Soit Oz cet axe de révolution. Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{xz} sont nuls. En effet $Q_{xy} = \iiint \rho xydxdydz$ or $\int xdx = 0$, puisque ρ étant constant, on a une fois x et une fois -x.

Dans ce cas, Q se réduit à :

$$Q = \alpha^2 Q_x 2 + \beta^2 Q_y 2 + \gamma^2 Q_z{}^2.$$

Les axes x et y étant équivalents, $Q_x 2 = Q_y 2$;

comme d'après la relation de LAPLACE : $Q_x 2 + Q_y 2 + Q_z 2 = 0$.

$$Q_x 2 = Q_y 2 = - \frac{1}{2} Q_z 2$$

et $Q = (- \frac{1}{2} \alpha^2 - \frac{1}{2} \beta^2 + \gamma^2) Q_z 2.$

Comme $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$,

$$Q` = (\frac{3\gamma^2 - 1}{2}) Q_z 2. \qquad (3)$$

Le potentiel V devient avec les notations de la figure 2 :

$$V = Z/R + (\frac{3 \cos^2 \omega - 1}{4R^3}) Q_z 2 \qquad (4)$$

$Q_z 2$ ne fait intervenir que la répartition des charges.

Energie et constante de couplage quadripolaire.

Quelques noyaux : ^2H, ^7Li, ^9Be, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{127}I, ayant une distribution de charge non sphérique, possèdent un moment quadripolaire. La NQR met en évidence l'énergie de couplage entre Q et le gradient de champ électrique produit par toutes les charges entourant le noyau considéré. A cause de cette énergie de couplage, le noyau peut prendre un certain nombre d'orientations par rapport à la direction principale du gradient de champ.

Plaçons un quadripôle dans un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ dérivant d'un potentiel V. On suppose que $\vec{\mathcal{E}}$ possède une symétrie axiale le long de l'axe Oz. Si l'axe du quadripôle fait un angle θ avec l'axe Oz, l'énergie emmagasinée sera :

$$E = \frac{1}{2} Q(3\cos^2\theta - 1) \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \qquad (5)$$

θ ne peut prendre des valeurs quelconques. Si le noyau possède un spin I, il peut prendre (2I + 1) orientations par rapport à $\vec{\mathcal{E}}$.

On considère deux cas :

1) Si (2I + 1) est un nombre pair (I étant un multiple de 1/2), on a (2I + 1) orientations, et en l'absence de champ magnétique, on trouve (2I + 1)/2 niveaux deux à deux confondus.
2) Si (2I + 1) est un nombre impair, on aura I niveaux doubles et 1 niveau correspondant à θ=0.

En considérant le nombre de niveaux, on peut atteindre le spin nucléaire, donc une fois I connu, on peut déduire les valeurs permises de θ, donc de $\cos^2\theta$ et déterminer d'après (5) la constante de couplage quadripolaire $Q \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = kQ$.

Cette constante de couplage est fonction du noyau et du champ créé par les électrons qui l'entourent (on a supposé une symétrie axiale).

Le noyau ayant à sa disposition un certain nombre de niveaux, on pourra observer des transitions entre des niveaux d'énergie E_1 et E_2, en fournissant une énergie $E_2 - E_1 = h\nu$. C'est le phénomène de résonance quadripolaire. ν est de l'ordre de 10 à 10^3 MHz, c'est-à-dire de 30m à 30 cm. Pour que la résonance soit observée, il faut deux niveaux non dégénérés au moins : donc 2I + 1 > 2 et par suite I > 1/2.

Il est possible de montrer que l'hamiltonien de l'énergie du moment quadripolaire [2] dans le champ produit par les électrons et les autres charges entourant le noyau étudié a la forme :

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx} I^2_x + V_{yy} I^2_y + V_{zz} I^2_z) \qquad (6)$$

où $V_{xx} = \frac{\partial V^2}{\partial x^2}$, ... sont les composantes du gradient de champ électrique, I le nombre de spin et Q le moment quadripolaire. x, y et z sont les axes d'un système de références orienté de telle façon que les termes croisés V_{xy}, ... soient nuls. Dans l'équation (6), les trois composantes du gradient de champ électrique ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par l'équation de LAPLACE qui, dans cet exemple, prend la forme : $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ (7). Par suite, l'hamiltonien de l'équation (6) dépend seulement de deux des trois composantes du gradient de champ.

Les noyaux ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{127}I, ont été les plus étudiés en NQR. Ils sont généralement liés par une seule simple liaison. On peut donc supposer, en première approximation, que le gradient de champ électrique au voisinage du noyau a une symétrie cyclindrique, c'est-à-dire que $V_{xx} \simeq V_{yy}$.

Il est commode de définir une quantité η appelée paramètre d'asymétrie :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \qquad (8)$$

Celle-ci mesure la déviation du gradient de champ par rapport à la symétrie cylindrique. Les équations (7) et (8) permettent d'écrire l'hamiltonien suivant :

$$H = \frac{eQV_{xx}}{4I\,(2I-1)} \left[2I^2_z - (1-\eta) I^2_x - (1+\eta) I^2_y \right] \qquad (9)$$

L'équation (9) ne contient que la composante suivant l'axe Oz du gradient de champ et le paramètre d'asymétrie η. Si la symétrie est cyclindrique, $\eta = 0$ et la solution du problème est particulièrement simple dans ce cas.

Les niveaux d'énergie du noyau sont alors donnés par :

$$E_M = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3M_I^2 - I(I-1) \right] \qquad (10)$$

où M = I, I-1, .. -I.

Dans le cas d'une symétrie non cyclindrique ($\eta \neq 0$), la solution devient plus compliquée. Toutefois, si le paramètre η n'est pas trop grand ($\eta < 0,5$), comme c'est souvent le cas, il est possible de résoudre le problème en utilisant la théorie des perturbations.

Le tableau n°I donne une représentation des niveaux d'énergie et des transitions dans le cas des noyaux de spin I=3/2. On peut remarquer que dans le cas général, V_{zz} et η peuvent être obtenus en même temps, à partir de la mesure de deux fréquences de résonance. Quand les noyaux ont un spin I=3/2, une seule fréquence est observée, et il faut faire appel au dédoublement ZEEMAN de la fréquence en travaillant en présence d'un champ magnétique externe ou se contenter d'approximations en supposant $\eta = 0$ ou constant.

Une fois V_{zz} et η connus, V_{xx} et V_{yy} peuvent aussi être calculés à partir des équations (7) et (8).

Dans le cas où I=3/2, on a deux niveaux $E_{\pm 3/2}$ et $E_{\pm 1/2}$ séparés par une énergie qui est exprimée en fréquence par :

$$\nu = 1/2\ eQ\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

puisque :

$$\Delta E = \frac{eqQ}{3/2\ x4(3-1)}\left[(3/2)^2 - \frac{3}{2}(5/2) - \frac{3}{2}(1/2)^2 + \frac{3}{2}(5/2)\right]$$

$$\Delta E = \frac{eqQ}{12}\left(\frac{27}{4} - \frac{3}{4}\right) = \frac{eqQ}{2}$$

en posant $q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$.

- Tableau I -

$I = 3/2$

$E_{\pm 3/2}$ ——

$E_{\pm 1/2}$ ——

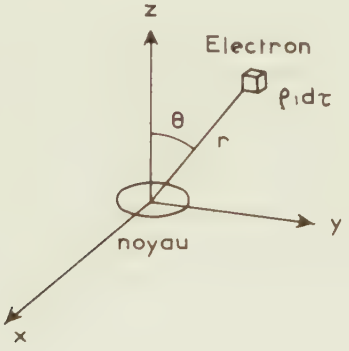
$$\nu = \frac{1}{2} \; eQ \left(\frac{\partial V^2}{\partial z^2}\right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

^{35}Cl ^{37}Cl

^{79}Br ^{81}Br ^{11}B

Relation entre la constante de couplage quadripolaire et la structure.

On a vu précédemment que le champ électrique qui agit sur les noyaux est dû aux électrons voisins et à la proximité des autres noyaux. Plaçons à l'origine d'un système de trois axes de coordonnées, le noyau étudié et appelons $d\tau$ un élément de volume de densité électronique de charge ρ.



Le potentiel créé par cet élément de volume $d\tau$ est :

$$V = \rho \frac{d\tau}{r}$$

par suite $\frac{dV}{dz} = -\rho \left(\frac{z}{r^3}\right) d\tau = -\rho\left(\frac{\cos\theta}{r^2}\right) d\tau$

comme $\frac{dr}{dz} = \frac{z}{r} = \cos\theta$

la dérivée seconde donne : $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\rho\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right) d\tau$

$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ dépendra de l'environnement du noyau et finalement de la structure électronique. En termes de mécanique quantique, nous pouvons utiliser le critère de probabilité de BOHR et remplacer $\rho d\tau$ par $\psi^* \psi d\tau$. Il s'en suit que le gradient de champ eq peut être exprimé par :

$$eq = -e \int \psi \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \psi^* d\tau + e \sum_r z_i \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$$

où ψ est la fonction d'onde représentant tous les électrons. Le deuxième terme est la contribution de tous les noyaux du cristal à l'exception de celui que l'on étudie.

L'effet de la charge de ces noyaux sur le gradient de champ, décroit comme l'inverse du cube de la distance. La contribution la plus importante provient donc des électrons de l'atome.

On démontre qu'un électron s ($l=0$) ou les électrons constituant des couches complètes ont une distribution de symétrie sphérique et n'interviennent donc pas dans l'expression du gradient de champ. En effet, dans ce cas, la valeur moyenne de $\int (3\cos^2\theta - 1)$ sera nulle puisque $< 3\cos^2\theta > = 1/3$. Seuls interviendront les électrons appartenant à des orbitales incomplètes, ayant leur nombre quantique azimuthal $l \neq 0$. On

démontre que pour une fonction d'onde hydrogénoide et pour des états où m=0 :

$$q = - 4 Z^3/n^3 a_o (2l-1)(2l+1)(2l+3)$$

où Z est la charge effective du noyau et a_o est le rayon de BOHR. On voit, d'après l'expression précédente, que quand n et l augmentent, l'influence des électrons sur le gradient de champ diminue rapidement. Par suite, les contributions sur q des orbitales p, d, f sont, pour un même état n, dans les rapports 2l : 3 : 1, et les électrons p joueront donc le rôle essentiel.

Dans un atome réel, la situation est plus complexe, en raison de l'effet d'écran, mais ceci ne fait que renforcer cette tendance. L'interaction des électrons des couches plus internes avec les électrons de valence détruit la symétrie sphérique des couches internes de telle sorte que le gradient de champ sur le noyau est modifié. Cet effet, dit de STERNHEIMER, peut être négligé (3).

Pour les molécules, l'interprétation des résultats expérimentaux est plus complexe. Deux facteurs interviennent : la constante de couplage pour un noyau donné dépend de la charge électronique qui l'entoure et de la déformation des orbitales atomiques. Ce dernier facteur étant le seul, dans le cas des molécules diatomiques symétriques.

Cependant, on arrive à rendre compte du phénomène. Par exemple, l'étude de la résonance du noyau ^{35}Cl dans la série ClF, ClBr, ClI (4) a donné les constantes suivantes en valeur absolue : 146,0 ; 103,6 ; 82,5; l'interpolation pour Cl-Cl donne 116. La variation de la constante parait donc liée à celle de l'électronégativité de l'atome porteur du chlore. Dans la molécule Cl-X, la différence d'électronégativité entre l'atome X et le chlore entraîne un déplacement de charge par rapport à la molécule Cl_2, prise comme référence.

On montre que si X est plus électronégatif que l'atome de chlore, la constante de couplage est plus grande dans la molécule Cl-X que dans Cl-Cl ; la constante sera plus petite si X est moins électronégatif.

La résonance quadripolaire nucléaire peut donc constituer une méthode extrêmement intéressante pour étudier la liaison chimique malgré les difficultés d'interprétation.

Dispositif expérimental.

Pour observer la résonance quadripolaire nucléaire, on couple le moment magnétique du noyau avec le champ présent à l'intérieur de l'inductance L d'un circuit oscillant résonant sur la fréquence de transition [1].

On opère en l'absence de tout champ magnétique. L'échantillon à étudier est placé dans l'inductance du circuit oscillant. On recourt à la modulation de la fréquence de l'excitation pour n'avoir qu'un seul paramètre - la fréquence - qui détermine à la fois la position et la forme des raies de résonance quadripolaire.

Pour le noyau de chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl) dans diverses molécules, les fréquences s'étalent de 20 MHz à 50 MHz environ [5].

ETUDE PAR RESONANCE QUADRIPOLAIRE DES COMPOSES :
p-Cl-C_6H_4-MMe_3, M = C, Si, Ge, Sn. **38 32 40 39**

Parmi les méthodes spectroscopiques qui permettent d'avoir accès à la répartition des électrons dans une molécule, la résonance quadripolaire nucléaire est peut-être une des moins utilisée. Cependant, les atomes ^{35}Cl (4) et ^{14}N (6), se prêtent très bien à ce genre de mesures et dans le cadre de nos travaux sur l'interaction entre l'atome de métal et le noyau phényle dans les dérivés aromatiques des éléments du quatrième groupe et plus particulièrement sur les effets ($p\pi$-$d\pi$), nous avons mesuré la constante de couplage en résonance quadripolaire des atomes de chlore ^{35}Cl dans les composés du type $(CH_3)_3M\text{-}C_6H_4\text{-}Cl$, M étant un élément du groupe IVb : M = C, Si, Ge, Sn. En nous basant sur la théorie de TOWNES et DAYLEY (7), nous avons pu calculer le degré de liaison π de la liaison C-Cl.

Résultats.

Les fréquences et les constantes de couplage $|e^2qQ|$ obtenues à T = 77°K, sont rassemblées dans le tableau I.

Si le gradient de champ électrique a une symétrie axiale, la constante de couplage quadripolaire $|e^2qQ|$ est donnée pour un atome de chlore (spin 3/2), par la formule ($\underline{3}$)

$$\nu = \frac{|e^2Qq|}{2} \qquad (\underline{3})$$

où ν est la fréquence mesurée (voir tableau I).

Si cette condition n'est pas remplie, il s'introduit un paramètre d'asymétrie η, et la formule ($\underline{3}$) devient ($\underline{3}'$) :

$$\nu = \frac{1}{2} |e^2Qq| \left(1+ \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \qquad (\underline{3}')$$

Nous avons négligé le terme η^2 . Si on considère chaque composé individuellement, les valeurs de η dans la série étudiée, seront très proches les unes des autres, l'erreur relative sera

faible et les comparaisons valables.

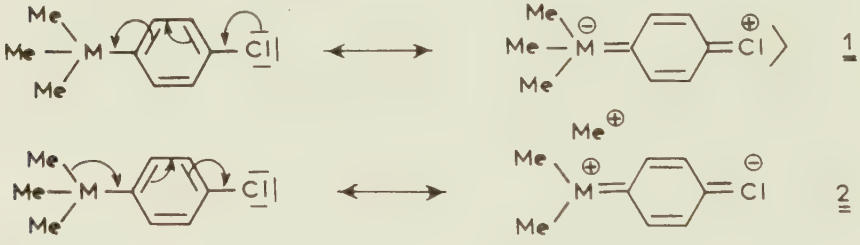
- Tableau I -

		ν (MHz)	$\lvert e^2qQ \rvert$ (MHz)
p-tBu-C_6H_4-Cl	**38**	34,261	- 68,522
p-Me_3Si-C_6H_4-Cl	**32**	34,428	- 68,856
p-Me_3Ge-C_6H_4-Cl	**40**	34,465	- 88,930
C_6H_5Cl*			- 69,2
p-Me_3Sn-C_6H_4-Cl	**39**	34,663	- 69,326

* référence (6).

Discussion.

On peut écrire pour les composés étudiés les formes canoniques suivantes :



1

2

Dans les formules (1), les électrons π du noyau aromatique interagissent aussi bien avec les électrons p de l'atome de chlore voisin, qu'avec les orbitales *d* non occupées de l'atome M. Tandis que les formules (2) font appel à une hyperconjugaison. Dans les deux cas, on observe une augmentation du caractère π de la liaison carbone-chlore.

Les résultats peuvent être exploités de plusieurs façons. Notons tout d'abord que bien que les valeurs obtenues pour les quatre composés soient peu différentes, elles présentent cependant une régularité dans la série. Si on se réfère aux travaux antérieurs sur les chlorobenzènes, on peut appliquer dans notre série la relation proposée par BRAY et BARNES[8]

$$f_{MHz} = 1,024\ \sigma + 34,826 \quad (4)$$

ce qui conduit aux valeurs de σ suivantes :

CMe_3 : -0,55 ; $SiMe_3$: -0,394 ; $GeMe_3$: -0,353 et $SnMe_3$: -0,159.

Nous ne pensons pas qu'il soit possible d'attribuer une valeur fixe à $\sigma(SiMe_3)$, car l'interaction avec le noyau aromatique dépend trop largement du substituant qui est en *para* ; cependant, nous avons mesuré [9] -0,37 dans le *p*-tolyltriméthylsilane.

Pour CMe_3, on admet une valeur de σ comprise entre -0,1 et -0,275 qui n'est pas en accord avec cette interprétation des spectres.

Une méthode plus élaborée consiste à exploiter la théorie de TOWNES et DAYLEY [7] qui relie le rapport des couplages quadripolaires d'un atome dans une molécule M et de ce même atome libre :

- au caractère *s* de la liaison (α) qui le lie à son voisin ;
- à l'ionicité (i) de cette liaison,
- et à son pourcentage de liaison double (π) par la formule

$$\frac{|e^2qQ|_M}{|e^2qQ|_{at}} = (1 - \alpha^2)\ (1 - i) - \pi$$

Dans le cas du chlore, il a été montré [10] que α est négligeable quand l'électronégativité de l'atome auquel il est lié ne diffère pas de celle du chlore (3,0) de plus de 0,25 unité,

l'électronégativité du carbone sp^2 est de 2,75 [10], celle d'un carbone aromatique est probablement plus faible, mais de toute façon, nous ne pourrons que négliger α faute de pouvoir l'estimer et il doit peu varier dans la série étudiée. Si on se base sur les mêmes valeurs pour estimer i, on trouve $i \sim 0{,}025$ [11], ce qui permet de le négliger. Nous pouvons alors calculer π en sachant que $|e^2qQ|_{at} = 109{,}6$ MHz [4]. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau II.

- Tableau II -

M	$\|e^2qQ\|$ (MHz)	π %
C	- 68,522	35
Si	- 68,856	34,8
Ge	- 68,930	34,7
Sn	- 69,326	34,3

On observe évidemment une variation régulière du caractère de liaison π qui reflète celle des valeurs de $|e^2qQ|$. On peut discuter la validité de ces calculs qui ne tiennent pas compte du paramètre d'asymétrie. En effet, on doit écrire avec les notations classiques :

$$\nu = \frac{1}{2} |e^2qQ| \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

le paramètre η peut être estimé suivant une méthode proposée par BERSOHN [12]

$$\eta = \frac{3 |e^2qQ|_{at}}{2 |e^2qQ|_M}$$

en appliquant cette formule au dérivé carboné par exemple, on trouve :

$$\eta = \frac{3}{2} (0,37) (0,63) \simeq 0,35$$

ce qui introduit dans la formule ci-dessus un facteur correctif peu différent de 1,03 ce qui est tout à fait négligeable en regard des approximations effectuées.

Quoiqu'il en soit, que l'on voit les choses sous l'angle de l'effet inductif défini par une constante du type HAMMETT, ou que l'on cherche à évaluer le pourcentage π de la liaison $C_{Ar.}$-Cl, on s'explique mal l'ordre observé pour les valeurs relatives dans la série étudiée.

Si d'une façon plus simpliste, on essaie d'estimer l'effet inductif des substituants chiffré par l'électronégativité, on s'attendrait, en choisissant l'échelle de ALLRED et ROCHOW [13] (E_C : 2,60 ; E_{Si} : 1,90 ; E_{Ge} : 2,00 ; E_{Sn} : 1,93), au classement suivant, dans l'ordre des $|e^2qQ|$ décroissants :

$$Si > Sn > Ge > C$$

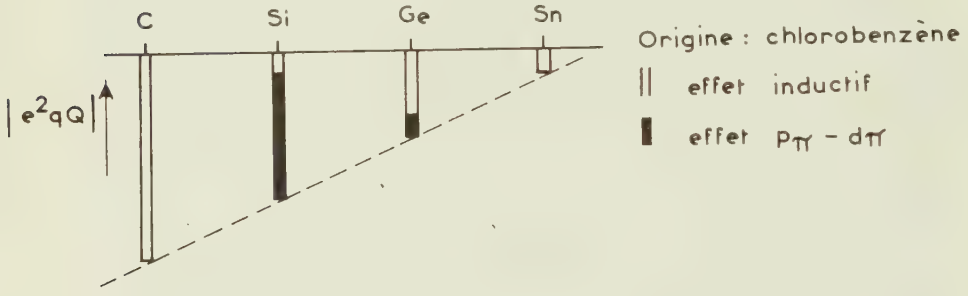
En effet, la relation (5) montre que $|e^2qQ|_M$ diminue quand l'ionicité i de la liaison C-Cl augmente, ou quand l'électronégativité E_X augmente.

L'ordre expérimental observé : $Sn > Ge > Si > C$ montre une variation régulière, ce qui n'est pas le cas si on ne tient compte que de l'effet inductif. Si, par contre, on envisage un effet ($p\pi$-$d\pi$), celui-ci est évidemment absent pour X = C et maximal pour X = Si, pour des raisons de rayon atomique et d'énergie de l'orbitale *d* [14], on attend alors l'ordre suivant :

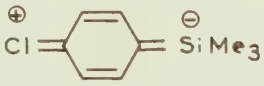
$$C > Sn > Ge > Si.$$

En effet, d'après la relation (5), $|e^2qQ|_M$ diminue quand le caractère de liaison π augmente.

Il y a donc combinaison des deux effets, ce que l'on peut représenter schématiquement, en prenant comme origine le chlorobenzène ($|e^2qQ|_M$ = 69,2 MHz):



On est alors amené à penser que l'effet (pπ-dπ) est effectivement important dans le cas où X = Si, ce qui confirme ce que nous avons précédemment affirmé ; à savoir que si le silicium lié à un noyau aromatique est en position *para* par rapport à un substituant donneur par résonance, il peut utiliser ses orbitales 3*d* et donner de l'importance à des structures telles que



ce qui est en accord avec les résultats que nous avons obtenus antérieurement par RMN de ^{14}N [15] et par spectroscopie photoélectronique [16].

REFERENCES.

(1) J.A.S.SMITH, J.Chem.Ed., 1971, 48, 39.

(2) T.P.DAS, E.L.HAHN, Solid State Physics, 1958, 1, 3.

(3) G.A.JEFFREY, T.SAKURAI, Progress in solid State Chemistry, 1964, 1, 380.

(4) E.A.C.LUCKEN, Tetrahedron, 1963, 19, 123.

(5) W.ZEIL, B.HAAS, Z.Naturforschg, 1967, 22a, 2011.

(6) L.GUIBE, E.A.C.LUCKEN, Mol.Phys.1968, 14, 79.

(7) C.H.TOWNES, B.P.DAILEY, J.Chem.Phys., 1949, 17, 782.

(8) P.J.BRAY, R.G.BARNES, J.Chem.Phys., 1957, 27, 551.

(9) J.M.ANGELELLI, J.C.MAIRE, Y.VIGNOLLET, J.Organometal.Chem., 1970, 22, 313.

(10) H.HEEL, W.ZEIL, Z.Electrochem.Ber.Bunsenges.Phyzik.Chem., 1960, 64, 692.

(11) L.PAULING, The Nature of the Chemical Bond.Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, p.98.

(12) R.BERSOHN, J.Chem.Phys., 1954, 22, 2078.

(13) A.ALLRED, E.G.ROCHOW, J.Inorg.Nucl.Chem., 1958, 5, 269.

(14) J.M.ANGELELLI, J.C.MAIRE, Y.VIGNOLLET, Ann.Fac.Sci.Marseille, 1970, 43A, 47.

(15) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, M.WITANOWSKI, Chem.Com., 1968, 1187.

(16) Y.VIGNOLLET, J.C.MAIRE, A.D.BAKER, D.M.TURNER, J.Organometal.Chem., 1969, 18, 349.

V - L'EFFET FARADAY.

Le phénomène de polarisation rotatoire magnétique a été découvert en 1845 par FARADAY [1]. En 1972, l'effet FARADAY est une méthode d'investigation à peu près totalement inconnue des physico-chimistes. Pourtant, cette technique permet de résoudre et d'aborder un grand nombre de problèmes usuels posés par la chimie structurale.

Définition.

En 1845, FARADAY fit l'observation fondamentale suivante : "toute substance transparente, placée dans un champ magnétique H, fait subir au plan de polarisation d'une lumière monochromatique qui la traverse une rotation α".

Ce phénomène a été appelé pourvoir rotatoire magnétique par analogie avec celui dit naturel. A la différence de ce dernier, dont l'existence exige la présence s'une asymétrie dans la molécule, le premier apparaitra pour toute substance, dès que celle-ci sera soumise à un champ magnétique.

Les expériences de FARADAY furent répétées et multipliées par BECQUEREL [2], MATHIESEN [3] et surtout VERDET [4], qui fut le premier à dégager l'aspect quantitatif du problème. Il montra, en effet, que la rotation α pouvait s'exprimer par : $\alpha = \rho \int_0^l \vec{H}.d\vec{l}$, l étant la longueur du trajet optique dans la substance étudiée et ρ une constante caractéristique de cette substance, appelée depuis constante de VERDET.

La mesure de l'angle α permet donc en principe de déterminer la constante de VERDET du composé auquel on s'intéresse, ainsi que la rotation magnétique moléculaire $(\rho)_M$ correspondante : $(\rho)_M = \frac{\rho}{d} M$

M et d étant les masses moléculaire et volumique de la substance.

On peut se poser deux questions :

1°/ Pourquoi le plan de polarisation tourne-t-il ?

2°/ La formule de VERDET est-elle valable en toute rigueur ?

Diverses réponses furent données à la première question, en termes de mécanique classique et ondulatoire [5-10], mais ces travaux faisant intervenir une onde électromagnétique, un champ magnétique et un jeu d'orbitales moléculaires en interactions, sont pratiquement incompréhensibles pour le chimiste moyen.

L'image que nous propose LABARRE [11] a l'avantage de faire percevoir d'une manière simple, l'origine du phénomène : l'action d'un champ magnétique sur une distribution d'orbitales moléculaires a pour effet de faire perdre à celles-ci toute symétrie. La lumière rencontre, alors, un milieu anisotrope et le raisonnement devient en tous points analogue à celui qui permet de concevoir l'origine du pouvoir rotatoire naturel [12].

La réponse à la deuxième question est la suivante : on montre que la rotation α n'est pas en toute rigueur proportionnelle à H, mais doit s'exprimer par un développement limité : (1) $\alpha = aH + bH^2 + cH^3 + \ldots$ or, expérimentalement, on mesure les doubles rotations "2α", c'est-à-dire la somme des rotations $+\alpha$ et $-\alpha$ observées pour les deux valeurs +H et -H opposées de H. On conçoit dès lors qu'un tel procédé ayant pour effet d'éliminer les fonctions paires de H dans l'expression (1), α soit alors bien proportionnel à H comme l'a écrit VERDET, si le terme en H^3 peut être négligé. Ce qui est vrai si le champ magnétique appliqué H ne dépasse pas $2{,}5.10^4$ gauss.

Dispositif expérimental.

Le dispositif optique comprend une lampe à vapeur de mercure S qui émet un spectre caractéristique dont on isole la radiation désirée à l'aide d'un monochromateur M. Le faisceau lumineux monochromatique ainsi obtenu traverse un polariseur P puis la cuve polarimétrique C placée dans l'entrefer de l'électro-aimant (figure 1).

La rotation du plan de polarisation est repérée à l'aide d'un analyseur à prisme muni d'un vernier au centième de degré. L'électro-aimant est alimenté par un courant de 200 ampères, stabilisé à 1% près, sous une tension de 150 volts. La valeur maximale du champ magnétique au milieu de l'entrefer est de l'ordre de $1{,}5.10^4$ gauss, ce qui confère à l'installation une chute de potentiel magnétique un peu supérieure à 10^5 gauss.cm, l'entrefer étant de 7 cm.

Les cuves polarimétriques, qui ont une longueur moyenne de 3 cm et un volume de l'ordre de 2 cm^3, sont munies d'une jaquette thermostatique.

Les pointés polarimétriques sont effectués pour les deux sens de passage du courant magnétisant et les rotations doubles 2α obtenues atteignent en moyenne 75 degrés.

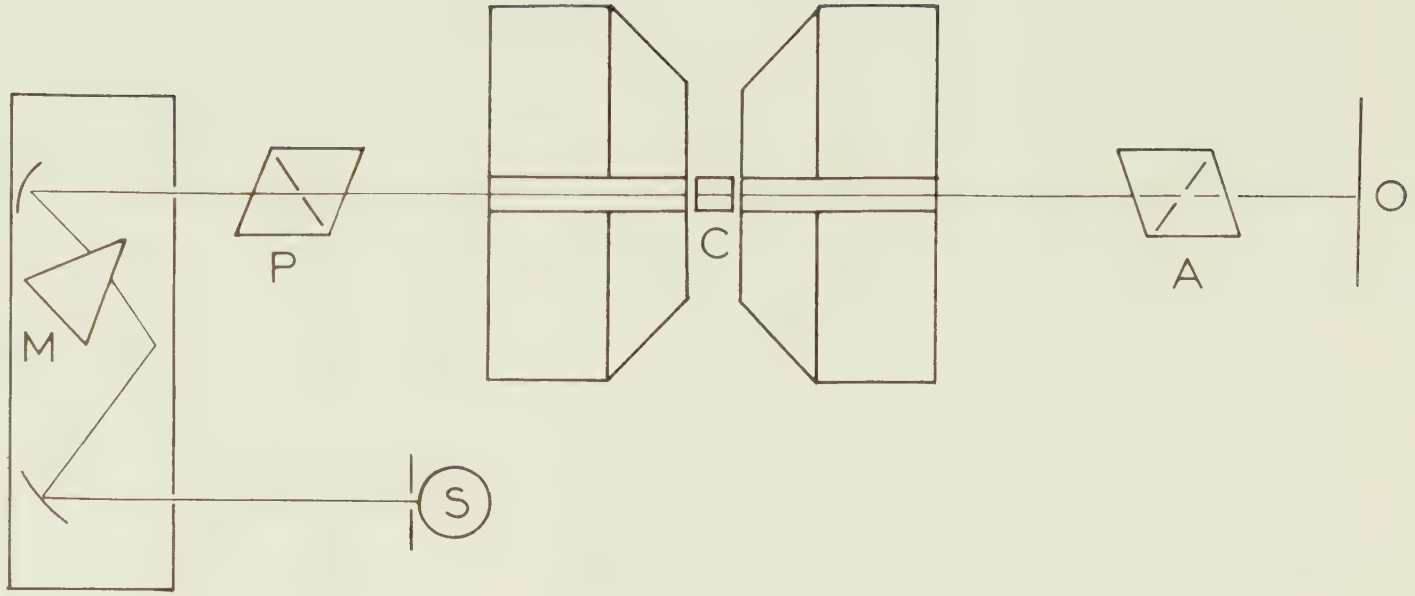
On évite la détermination de la valeur exacte de la chute de potentiel magnétique en effectuant des mesures relatives. En effet, si l'on affecte, les indices e et i respectivement à la substance étalon et à la substance examinée on peut écrire :

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_e} = \frac{\rho_i}{\rho_e}$$

et en introduisant les pouvoirs rotatoires spécifiques ρ_i et moléculaire $(\rho_i)_M$:

$$(\rho_i)_M = \frac{\rho_e}{\alpha_e} \alpha_i \frac{M_i}{d_i}$$

Figure 1.



M_i et d_i désignant les masses moléculaire et spécifique de la substance étudiée.

On utilise en général, l'eau comme corps de référence. Sa constante de VERDET à 20°C pour la radiation verte du spectre du mercure (λ = 0,546 µ) a été mesurée avec précision et trouvée égale à 4,482 µr [13].

La rotation magnétique d'une substance dépend de la longueur d'onde à laquelle est effectuée la mesure [14], de la température [15] et de l'état physique du composé étudié [16].

L'Effet Faraday, propriété additive de la matière.

Une simple mesure de polarimétrie, jointe à une détermination de masse spécifique, permet d'atteindre une grandeur globale, la rotation magnétique moléculaire $(\rho)_M$ caractéristique de la substance étudiée.

Nous allons voir que la polarisation rotatoire magnétique est une propriété additive de la matière.

L'expérience montre d'abord, qu'il existe un effet FARADAY une systématique additive des rotations magnétiques de liaison qui permet, après étude de séries de produits, de calculer a priori, la grandeur $(\rho)_M$ d'un édifice moléculaire, à la double condition :

1°/ que celui-ci ne comporte que des liaisons covalentes normales, diamagnétiques, σ ou π, localisées ;

2°/ et surtout, que la notion de module de liaison ait été clairement définie.

C'est à VOIGT et GALLAIS [17] que l'on doit d'avoir proposé pour la première fois en 1960, ce que l'on entend par rotation magnétique de liaison. Il convient, en effet, étant donné que tous les électrons sont actifs dans les propriétés optiques et magnéto-optiques, de ne pas les prendre en compte deux fois, et d'attribuer les électrons de l'atome soit à l'une des liaisons qui l'entourent, soit à l'autre. Ce problème

est à peu près inexistant en chimie organique, parce que, pratiquement, le carbone conserve toujours la même coordinence et fait toujours usage de ses quatre électrons de valence, mais il est très important, par contre, pour les composés de la chimie minérale dont les atomes exercent une coordinence essentiellement variable.

Pour s'affranchir de cette difficulté, il a donc été nécessaire :

1°/ de définir les modules de liaison de telle sorte qu'ils soient dans tous les cas indépendants de la valeur de la coordinence exercée par les atomes impliqués dans la liaison ;

2°/ de prendre en compte l'activité des électrons libres, c'est-à-dire des électrons de valence qui ne sont pas encore engagés dans des liaisons interatomiques.

Le module α de rotation magnétique d'une liaison σ ou π entre deux atomes A et B sera alors uniformément représenté par le symbole $\alpha \left(\frac{A}{n_A} - \frac{B}{n_B}\right)$, où le trait horizontal symbolise la liaison A-B, et où n_A et n_B représentent le nombre d'électrons de valence des atomes A et B. Par exemple dans CH_4 : $\alpha \left(\frac{C}{4} - \frac{H}{1}\right)$.

Si un atome X participe à une liaison donneur-accepteur avec un atome Y, dans laquelle X est l'atome donneur, compte tenu de cette liaison supplémentaire, le module α de la liaison X-Y sera $\left(\frac{2X}{n_X} - \frac{Y}{p}\right)$, où p dépend de la nature de Y.

Après avoir étudié un nombre suffisamment important de composés, on dresse une table des modules α. Le tableau ci-après [11] indique ceux qui seront utiles.

	α,μr		α, μr
$(\frac{C}{4} - \frac{C}{4})\ \sigma$	18,50	$(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4})$	80*
$(\frac{C}{4} - \frac{C}{4})\ \pi$	117	$(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4})$	86+
$(\frac{C}{4} - \frac{H}{1})$	27,25	$(\frac{C}{4} - \frac{Ge}{4})$	101
$(\frac{C}{4} - \frac{F}{1})$	20	$(\frac{C}{4} - \frac{Sn}{4})$	174
$(\frac{C}{4} - \frac{Cl}{1})$	131	$(\frac{Si}{4} - \frac{Cl}{1})$	171

* si C est un groupe méthyle, α est différent (voir ci-dessous)
+ valeur correspondant au groupe méthyle.

Ceci étant, on conçoit la manière dont il va être possible d'utiliser l'effet FARADAY pour aborder les problèmes de structure moléculaire : toute particularité structurale apparaissant dans un édifice covalent, diamagnétique à liaisons σ ou π localisées, se traduira nécessairement par un écart plus ou moins important à la loi d'additivité.

Etude Magnéto-Optique des phénomènes de conjugaison.

C'est vers 1960 que l'on s'est préoccupé de savoir ce qu'il advient de la loi d'additivité lorsqu'une délocalisation électronique se produit dans une molécule.

L'expérience montre que la présence d'un système π délocalisé dans une molécule aliphatique se traduit toujours par un écart positif important à la loi d'additivité [18].

Ce résultat fondamental signifie que la rotation magnétique moléculaire expérimentale (A) d'un composé conjugué

est toujours nettement supérieure à la valeur théorique (B), calculée au moyen de la systématique additive dans l'hypothèse où la molécule ne comporterait que des liaisons localisées.

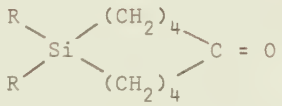
L'exaltation de rotation magnétique E, ainsi due à la conjugaison-en abrégé, exaltation de conjugaison- apparait en outre, comme constante pour un motif conjugué donné mais varie, par contre, notablement d'un motif à l'autre, comme le montre le tableau [11] suivant :

FORMULE	A	B	E
$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	632	514	+ 118
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	695	575	+ 120
$CH_3-CH=C(CH_3)CH=CH_2$	705	576	+ 129
$(CH_3)_2C=CH-CH=CH-CH_3$	762	637	+ 125
$CH_3-CH=C(CH_3)-C\equiv CH$	633	560	+ 73
$C_4H_9-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_3$	916	852	+ 64
$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv CH$	791	712	+ 79
$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv C-COH(CH_3)_2$	1047	969	+ 78
$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$	1080	982	+ 98
$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$	786	645	+ 141
$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	873	662	+ 211
$C_3H_7-CH=C=CH_2$	572	560	+ 12
$C_4H_9-CH=C=CH_2$	643	633	+ 10
$CH_2=CH-CH=C=CH_2$	664	549	+ 115
$C_2H_5-COH(CH_3)-CH=C=CH-CH=CH_2$	985	872	+ 113

Cette observation a pu être étendue à un grand nombre de motifs conjugués aliphatiques renfermant des liaisons C=O et C≡N [19-22].

D'autre part, on peut dire, d'une manière tout à fait générale, que l'apparition d'une structure rigide (configuration, barrière de rotation élevée, etc...) dans une molécule se traduit par un abaissement de la polarisabilité magnétique des liaisons et donc de l'effet FARADAY.

La contre-épreuve de ceci est fournie par exemple par le fait que les cycles "moyens" (comportant de 8 à 12 atomes) du carbone, du silicium et du germanium, dont on sait qu'ils adoptent une configuration en "pelote" sans contrainte stérique d'aucune sorte, obéissent en général à la loi d'additivité magnéto-optique [23]. Si par contre, dans ce domaine, il existe une possibilité d'interaction entre deux atomes ou fonctions d'un même cycle moyen, interaction qui va nécessairement introduire une certaine rigidité dans la molécule, on constate alors que la rotation magnétique expérimentale d'un tel composé devient immédiatement très inférieure à la valeur théorique déduite de la systématique : c'est le cas d'un composé tel que :



dans lequel les interactions entre le nuage π de la liaison C=O et les orbitales 3*d* vacantes de l'atome de silicium produisent un écart de 70% à la loi d'additivité [23].

Il est intéressant de remarquer que cet écart n'est observé ni dans le cas où le silicium est remplacé par un atome de carbone (ceci pour des raisons évidentes), ni dans celui où Si est remplacé par un atome de germanium, ce qui semble indiquer que les interactions (*2p* ou *4d*) peuvent dans ce cas, être considérées comme inexistantes.

Cas des Systèmes aromatiques.

Il était évidemment logique d'étendre ces résultats aux systèmes aromatiques, et de fait, si on compare les $(\rho)_M$ de dérivés benzéniques substitués aux valeurs calculées sur la base d'une systématique additive, on trouve [11] que pour le benzène l'exaltation E est de 182 µr et qu'elle est, soit nettement inférieure, soit un peu supérieure pour les dérivés substitués.

Le problème a pu être abordé théoriquement et en combinant la méthode des itérations tournantes [24] et la méthode LCAO-CUV [25], on a montré que E est petit si le gradient des charges $(\sigma+\pi)$ localisées sur les différents atomes du cycle est important, autrement dit, si les indices de liaison varient peu .

On conçoit que la densité globale des électrons soit des paramètres, mais que leur circulation en soit un autre, très sensible au gradient de charges, ce dernier faisant apparaître sur les sommets du cycle, une barrière de potentiel s'opposant à l'apparition d'un courant de cycle.

Les résultats expérimentaux montrent nettement que les dérivés fluorés du benzène présentent des valeurs de E faibles , ce qui est attribuable à un effet nettement donneur du fluor qui stabilise en *ortho et para* des charges nettes importantes.

Un substituant susceptible de fournir des électrons au cycle va très probablement augmenter E à condition de ne pas faire apparaître un gradient de charges G qui restreigne la liberté des électrons. Le calcul montre que G est le plus grand pour les substituants en position *para* ; c'est effectivement dans ce cas que E est le plus faible.

Dérivés aromatiques du Silicium.

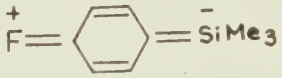
Nous avons pensé que l'effet FARADAY pouvait mettre en évidence la liaison (pπ-dπ) si elle existe, dans les composés du type : *p*-X-C_6H_4-MMe_3 où M = C, Si, Ge, Sn et X = H, F, Cl. Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

N°	Composés		$(\rho_M)^{exp}$ μr	$(\rho_M)^{calc.}$ * μr	E
1	C_6H_5-F				91 +
2	*p*-F-C_6H_4-CH_3				59 +
3	*p*-F-C_6H_4-CH_2-$SiMe_3$	**42**	1392	1246	146
4	*p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$	**10**	1275	1173	102
5	C_6H_5-Cl				170 +
6	*p*-Cl-C_6H_4-CMe_3	**38**	1200	1020	180
7	*p*-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$	**32**	1451	1284	167
8	*p*-Cl-C_6H_4-$GeMe_3$	**40**	1553	1350	203
9	*p*-Cl-C_6H_4-$SnMe_3$	**39**	1842	1642	200
10	C_6H_6				182 +
11	C_6H_5-$SiMe_3$	**1**	1375	1180	195
12	C_6H_5-$SiCl_3$		1372	1190	182

+ valeurs de E calculées par LABARRE [11].

* les $(\rho_M)^{calc.}$ ont été calculés à l'aide des valeurs données dans le tableau I.

Nous comparerons entre eux les composés qui diffèrent simplement par l'introduction du groupe $-SiMe_3$. Nous retiendrons tout d'abord, les composés 2 et 3. En effet, dans 3, seul l'effet (+I) du groupe $-SiMe_3$ peut se faire sentir au niveau du système aromatique. Dans 2, on observe donc une exaltation de conjugaison due au caractère (+I) du groupe CH_3, mais en passant de 2 à 3, cet effet s'accentue en raison de l'effet $(+I)_\beta$ du groupe $-SiMe_3$ en position β. Il s'ensuit un ΔE de 87,25 μr. On attendrait donc de la comparaison de 1 et 4 un ΔE bien plus grand, de l'ordre de 87,25 x 1,6 = 140μr, puisque l'on admet, en général, que $I\alpha/I\beta \simeq 1,6$. Or, on observe un ΔE peu important : 11,25 μr. Cela ne peut venir que d'une compensation due à l'interaction entre groupes situés en *para*, qui confère au groupe $-SiMe_3$ un effet (-M) nécessitant l'intervention des orbitales 3*d* du silicium, dans des structures du type :



Si le système conjugué s'étend ainsi, la localisation des charges s'accentue. L'effet (+I) semble,cependant, l'emporter un peu sur l'effet (-M).

Dans les composés 5 et 7, le phénomène est assez semblable, mais, ici, on peut prendre le risque d'affirmer que l'effet (-M) l'emporte, ou ce qui est plus probable, que G est très important, puisque par introduction du groupe $SiMe_3$, E diminue.

Si on compare les composés 10 et 11, on voit qu'en l'absence de l'atome de fluor, la circulation des électrons est accrue par la présence du substituant $SiMe_3$.

Enfin, si on examine 7, 8 et 9 qui sont du type *p*-Cl-C_6H_4-MMe_3 où M = Si, Ge, Sn, on remarque que le dérivé silicié est nettement différent. $GeMe_3$ et $SnMe_3$ augmentent la mobilité des électrons par leur effet donneur, ils sont d'ailleurs peu différents l'un de l'autre, tandis que $SiMe_3$ la diminue, en stabilisant des formes conjuguées où les charges sont localisées aux extrémités du système, en faisant appel à ses orbitales 3*d* vacantes ; ce qui ne peut être le cas pour Ge et Sn qui sont beaucoup trop gros .

Une confirmation peut être trouvée dans le fait que si l'on compare C_6H_5-$SiCl_3$ au benzène, on trouve que E ne change pas. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence des trois atomes de chlore contracte les orbitales 3*d*, les rendant ainsi plus aptes à se conjuguer avec le cycle et à compenser l'effet (+I), même en l'absence d'un substituant (+M) en *para* (Cl ou F).

REFERENCES.

(1) M.FARADAY, Phil.Trans., 1846, 1, 136 ; Comptes-rendus, 1846, 22, 113.
(2) H.BECQUEREL, Ann.Chim.Phys., 1880, 21, 289.
(3) A.MATHIESSEN, Comptes Rendus, 1847, 29, 269.
(4) E.VERDET, Ann.Chim.Phys., 1854, 41, 370 ; 1855, 43, 37 ; 1858, 52, 129 ; 1863, 69, 414.
(5) R. de L.KRONIG, Z.Phys., 1927, 45, 458 ; 1927, 45, 508 ; 1928, 47, 702.
(6) L.ROSENFELD, Z.Phys., 1929, 57, 835.
(7) H.A.KRAMERS, Proc.Acad.Sci.Amst., 1930, 33, 959.
(8) M.P.GROENEWEGE, Mol.Phys., 1962, 5, 5541.
(9) P.SMET, C.R.Acad.Sci., 1965, 261, 2173;
P.SMET, J.TILLIEU, C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 445 ;
P.SMET, Thèse de Doctorat de Sciences Physiques, LILLI, 1968.
(10) Y.I'HAYA, Theor.Chim.Acta, 1966, 6, 1 et 12.
(11) J.F.LABARRE, Communication privée.
(12) A.JULG, Tetrahedron, 1961, 12, 146.
(13) R.de MALLEMAN, P.GABIANO, F.SUHNER, C.R.Acad.Sci., 1936, 202, 837.
(14) P.N.SCHATZ, A.J.McCAFFERY, Quart.Rev., 1969, XXIII, 552.
(15) C.E.WARING, H.HYMAN, S.STEINGISER, J.Amer.Chem.Soc., 1943, 65, 1066.
(16) R.de MALLEMAN, J.Phys.Radium, 1926, 7 , 295.
(17) F.GALLAIS, D.VOIGT, J.F.LABARRE, Bull.Soc.Chim.Fr., 1960, 2157.
(18) J.F.LABARRE, F.GALLAIS, C.R.Acad.Sci., 1961, 253, 1935.
(19) J.F.LABARRE, C.R.Acad.Sci., 1962, 255, 2579.
(20) P.CASTAN, J.F.LABARRE, C.R.Acad.Sci., 1963, 256, 1715.
(21) J.F.LABARRE, A.TURPIN, D.VOIGT, C.R.Acad.Sci., 1963, 256, 2173.
(22) J.F.LABARRE, R.ALBAREDE, C.R.Acad.Sci., 1964, 258, 1765.
(23) A.FAUCHER, J.P.FAUCHER, J.F.LABARRE, Résultats non publiés.
(24) F.GALLAIS, D.VOIGT, J.F.LABARRE, C.R.Acad.Sci.Fr., 1965, 260, 128 ; J.Chim.Phys., 1965, 62, 761.
(25) J.F.LABARRE, A.JULG, F.CRASNIER, C.R.Acad.Sci., 1965, 261, 4419.

VI - SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE.

La spectroscopie photoélectronique utilise la libération d'électrons, consécutive à l'irradiation d'atomes, ions ou molécules ; chaque électron possède une énergie cinétique qui dépend de son potentiel d'ionisation.

Elle a été découverte par HERTZ en 1886 et interprétée par EINSTEIN en 1905 : elle apporte, à la fois une preuve irréfutable de l'aspect corpusculaire du rayonnement électromagnétique, et une démonstration de la quantification de l'énergie.

Sous l'impact d'un photon d'énergie $h\nu$, un électron de masse m est éjectée avec la vitesse $v \geq 0$ si l'énergie incidente est supérieure ou égale à une grandeur P_1 caractéristique du matériau, et que l'on appelle le premier potentiel d'ionisation. L'équation d'EINSTEIN exprime la conservation de l'énergie : $h\nu = \frac{1}{2} mv^2 + P_1$, et permet, connaissant $h\nu$, de déterminer P_1, par la mesure de l'énergie cinétique de l'électron libéré.

Détermination des niveaux d'énergie.

L'énergie P_1 correspond à l'énergie de liaison de l'électron. Les électrons présents dans une espèce chimique n'ayant pas tous la même énergie de liaison, on doit s'attendre à l'existence d'une série de potentiels de première ionisation P_1^i, dont la mesure permet d'accéder directement aux niveaux d'énergie.

Par exemple, dans l'atome d'azote libre et pour l'état fondamental de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, il doit exister trois potentiels d'ionisation correspondant successivement à l'arrachement d'un électron du type 2p ou 2s ou 1s. Dans la molécule, par suite de la formation de liaisons

par paires d'électrons, on s'attend à trouver un nombre de potentiels d'ionisation compris entre trois et six. Il n'est pas possible de classer, à priori, ces niveaux d'énergie, l'ordre et la dégénérescence dépendant essentiellement de la force de la liaison. Mais si l'on irradie cette molécule avec un photon de grande énergie, l'ionisation libère autant de groupes d'électrons qu'il y a de niveaux distincts d'énergie inférieure à hν. Chaque groupe d'électrons possède une énergie cinétique déterminée par l'équation de EINSTEIN relative à chaque potentiel d'ionisation P_1. L'analyse de la distribution en énergie du flux d'électrons libérés ou spectroscopie photoélectronique, permet donc de déterminer quelle est la position relative des niveaux d'énergie et dans quelle mesure l'établissement des liaisons a modifié la répartition existant dans l'atome.

Actuellement, on distingue deux modes de spectroscopie photoélectronique :

A) la spectroscopie photoélectronique provoquée par des photons de basse énergie (inférieure à 50 eV) :

Les électrons des couches superficielles, c'est-à-dire occupant les orbitales moléculaires les plus hautes, peuvent être arrachés. On peut donc, dans des séries homologues, suivre l'évolution de ces niveaux. La grande résolution des spectres obtenus permet souvent d'atteindre la structure vibrationnelle des états excités, renseignant ainsi sur le caractère liant, non-liant ou anti-liant de l'électron arraché.

B) un photon de grande énergie (de 1 à 100 keV) pénètre au plus profond de la structure atomique et libère des électrons avec une énergie cinétique qui dépend essentiellement de la nature de l'atome ionisé, ce qui permet de différencier la quasi totalité des éléments du tableau périodique, depuis le lithium jusqu'aux trans-uraniens, quelle que soit la composition chimique du matériau étudié. De plus, la position

des raies dépend légèrement de l'environnement de l'atome ionisé et ce déplacement chimique peut être exploité pour des études de structure.

Spectroscopie photoélectronique à basse énergie.

Les anglais TURNER et PRICE et le canadien McDOWELL[1] furent les principaux artisans du développement de la spectroscopie photoélectronique à basse énergie.

La source de photons la plus généralement utilisée est un tube à hélium dont le spectre d'émission est essentiellement constitué par une raie très intense et très fine à 584 Å (21,21 eV) . Dans les premières chambres d'ionisation utilisées, le produit à étudier est introduit sous forme d'un flux gazeux à très faible pression. L'ionisation se produit au centre de la chambre et les électrons occupant le $n^{ième}$ niveau sont éjectés et collectés perpendiculairement à l'axe optique et au flux gazeux, avec une énergie cinétique égale à $(h\nu - P_1)$. Des groupes d'électrons d'énergie correspondant à la suite des P_1 inférieurs à $h\nu$, sont donc envoyés vers le collecteur, en donnant naissance à un courant photoélectrique I. La sélection des électrons se faisait en augmentant linéairement, à partir de 0 volt, un potentiel retardateur V, créé entre des grilles.

Le spectre photoélectronique est constitué par la courbe du courant électronique collecté en fonction de ce potentiel. La résolution n'était pas très bonne, de l'ordre de 0,1 à 0,5 eV, mais l'emploi d'analyseurs électrostatiques ou magnétiques du type de ceux utilisés en spectrométrie de masse et fonctionnant suivant le principe de la figure 1, l'a nettement améliorée.

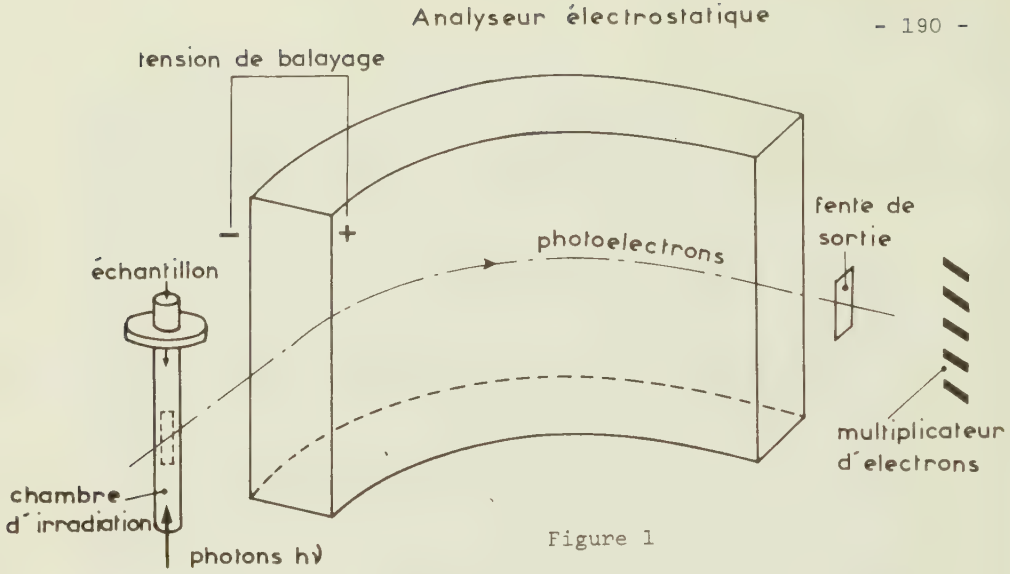


Figure 1

Par ailleurs, des études sont poursuivies pour trouver des sources de photons plus énergétiques. Quelques spectres ont été obtenus avec la raie située à 304 Å de l'hélium ionisé, ce qui correspond à une énergie de 40,8 eV.

Le principe de FRANCK-CONDON.

L'amélioration de la résolution a permis de montrer que certaines raies photoélectroniques des molécules présentaient une structure fine. Le nombre, l'intensité relative et l'espacement des raies dépendaient du niveau électronique ionisé. Cette structure a pour origine les divers états vibrationnels de l'ion moléculaire considéré. De son analyse, il est parfois possible d'obtenir des informations sur la géométrie de cet ion et sur l'importance plus ou moins grande de la couche électronique étudiée pour la stabilité de la molécule, et par suite sur la structure de la molécule.

Dans le cas simple d'une molécule diatomique, la courbe énergie-distance (d) présente un minimum pour la distance d'équilibre de la molécule.

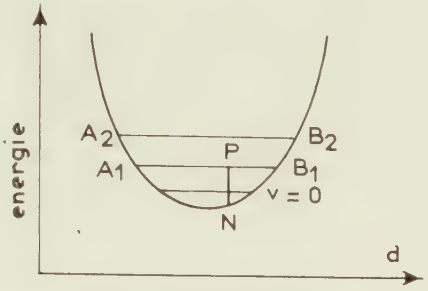


Figure 2

Les niveaux vibrationnels successifs correspondent aux segments A_1B_1, A_2B_2, ... La longueur représente l'amplitude et un point P quelconque d'un segment AB, représente l'état instantané de la molécule. L'énergie cinétique est donnée par le segment PN.

A chaque état d'ionisation est associée une telle courbe. Suivant que le niveau électronique ionisé présente un caractère liant, non-liant ou anti-liant, les distances d'équilibre dans l'ion seront plus grandes (I), égales (II) ou plus courtes (III) que dans la molécule.

Au départ, la molécule est dans l'état v=0, mais l'ion, d'après le principe de FRANCK-CONDON (qui veut que les modifications électroniques soient infiniment rapides par rapport au mouvement des noyaux) est dans l'état vibratoire qui permet à la distance d de se conserver.

Selon la géométrie de l'ion, divers cas peuvent se produire. Si l'arrachement se fait sur un niveau non-liant, les distances d'équilibre sont les mêmes et l'ionisation la plus probable est celle qui correspond à la transition entre les niveaux fondamentaux (v=0) de la molécule et de l'ion.

La courbe photoélectronique a l'allure (Ia). Si l'on arrache un électron d'un niveau liant ou anti-liant, la courbe photoélectronique montre une succession de pics d'intensité croissante, puis décroissante, le maximum étant atteint pour la transition verticale, c'est-à-dire celle qui satisfait le mieux au principe de FRANCK-CONDON. On peut , d'après la forme de la courbe, distinguer un niveau liant et un niveau anti-liant (IIa, IIIa).

Par exemple, pour la molécule d'azote (figure 3), on observe trois niveaux : deux sont nettement non-liants et le troisième liant.

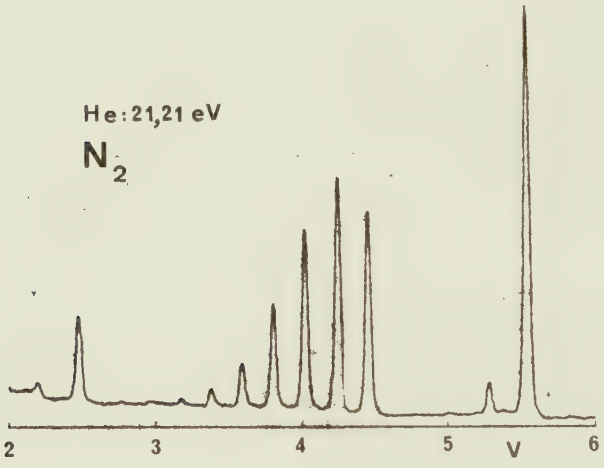
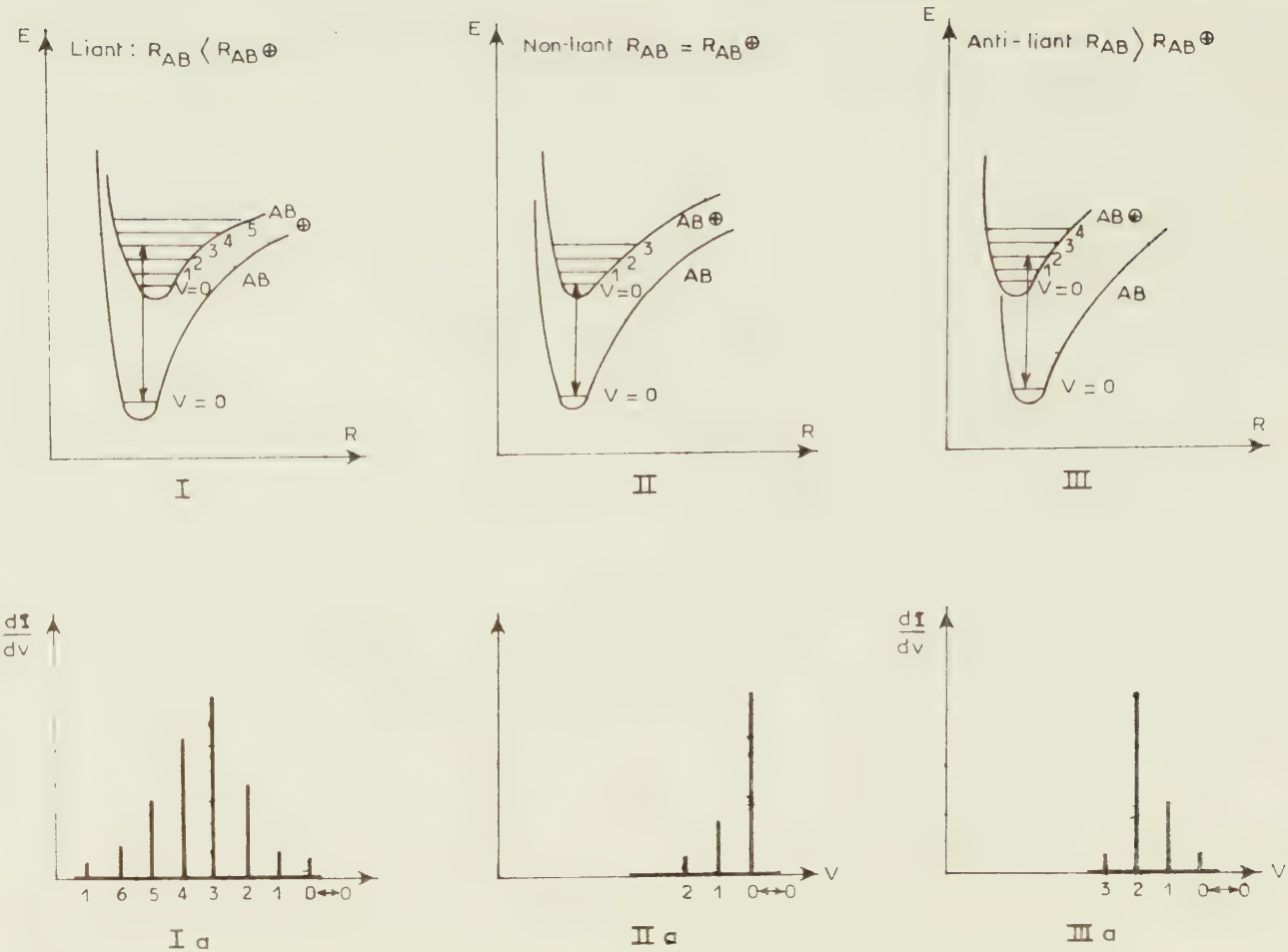


Figure 3


E
Liant : $R_{AB} < R_{AB}\oplus$
$AB\oplus$
AB
V=0
V = 0
R
I
E
Non-liant $R_{AB} = R_{AB}\oplus$
$AB\oplus$
AB
V=0
V = 0
R
II
E
Anti-liant $R_{AB} > R_{AB}\oplus$
$AB\oplus$
AB
V=0
V = 0
R
III
$\frac{dI}{dv}$
1 6 5 4 3 2 1 0↔0
I a
V
2 1 0↔0
II a
$\frac{dI}{dv}$
V
3 2 1 0↔0
III a

Spectroscopie d'émission électronique à haute énergie.

En augmentant l'énergie du photon incident, on peut ioniser les couches électroniques plus profondes. C'est pourquoi on a pensé à utiliser des rayons X. C'est le suédois SIEGBAHN [2] qui a mis au point les techniques expérimentales et démontré les applications de ce qu'il a appelé l'ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). L'appareillage comprend un tube à rayons X faisant fonction de source de photons (figure 4).

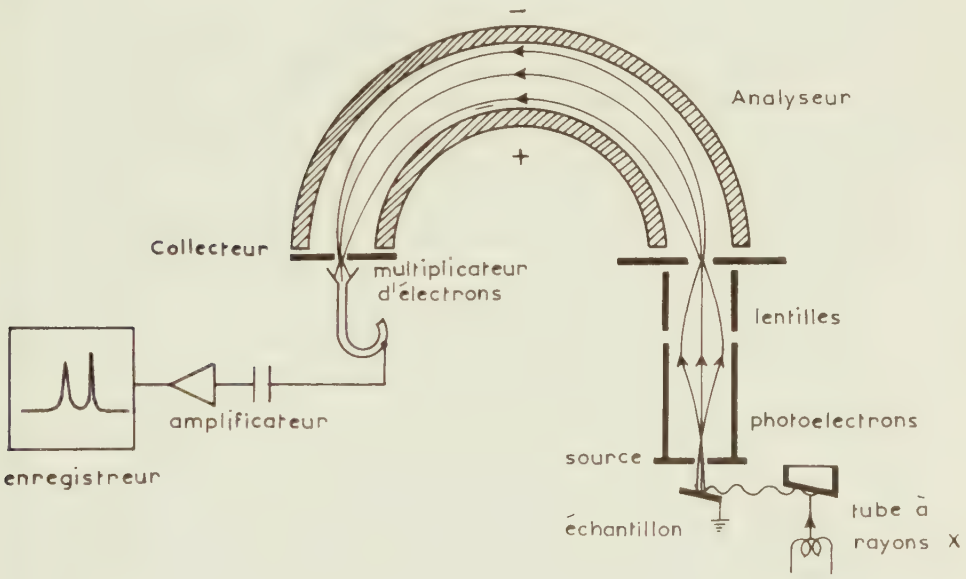


Figure 4

Le choix de l'anticathode est essentiellement déterminé par le nombre de niveaux que l'on désire atteindre et par l'intensité des raies satellites. On utilise, en général, la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium d'énergie 1,4867 KeV, avec une largeur de raie de l'ordre de l'électron-volt. Le faisceau de rayons X est envoyé sur le produit à étudier déposé à l'état solide sur un porte-échantillons. Des électrons sont émis par impact direct d'un photon incident ou éventuellement par effet AUGER. L'arrachement d'un électron dans une couche atomique profonde laisse l'atome dans un état excité instable. L'évolution vers un état plus stable se fait très souvent par chute d'un électron d'une couche externe avec émission de rayons X. Mais il arrive qu'un état doublement ionisé soit plus stable que l'état initial et l'atome excité perd son excès d'énergie par émission d'un deuxième électron. Ceci constitue l'effet AUGER. Les électrons sont triés en énergie par un dispositif dispersif et dénombrés par un détecteur qui est un multiplicateur d'électrons ou un scintillateur.

L'analyse des niveaux d'énergie ne peut se faire que sur une couche superficielle d'environ 100 Å. En effet, les électrons arrachés plus profond ont de grandes chances d'être capturés par le matériau. Des quantités de l'ordre du µg suffisent pour obtenir de très bons spectres. Avec un spectromètre à haute résolution, on peut mesurer les énergies de liaison avec une précision de 0,1 eV.

La spectroscopie d'émission électronique à l'aide de rayons X permet d'identifier sans ambiguité la plupart des éléments, C, S, Na, oxygène, chlore, métaux. En effet, l'énergie des électrons internes est essentiellement fonction de la nature des atomes. En tenant compte de la hauteur relative des pics obtenus sur les spectres, on obtient avec

une bonne approximation les formules brutes.

l'ESCA permet également de déterminer l'environnement chimique d'un atome. Par exemple, sur le spectre du thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3$, la raie correspondant aux électrons S 2s est double du fait que les deux atomes de soufre ont des environnements chimiques différents, l'un étant du type thiol et l'autre du type sulfate. De plus, selon la nature et le nombre des atomes voisins, les électrons des couches externes sont plus ou moins délocalisés sur ces atomes, faisant ainsi apparaitre une charge positive ou négative. Cette charge va agir directement sur le potentiel d'ionisation des électrons des couches profondes. Ainsi, dans le cas du soufre, en passant du degré d'oxydation +6 à -2, le déplacement de la raie (1s) atteint 8 eV pour une énergie de liaison moyenne de 2470 eV, ce qui est aisément détectable pour des largeurs de raie de 1 eV. L'observation faite initialement sur le soufre a été étendue aux autres éléments comme le carbone, l'oxygène ou l'azote, et présente un grand intérêt pour l'analyse structurale, tant en chimie organique qu'en chimie minérale.

Etude par spectroscopie photoélectronique de dérivés substitués aromatiques.

Le spectre du benzène (figure 5) comporte quatre bandes [3] à : 9,40 ; 11,80 ; 13,5-16 ; 16,93 eV. La structure du benzène peut s'écrire avec les notations classiques : $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Si l'on arrache un électron du système π, la structure de l'ion benzénium va pouvoir être : $a_{2u}^1 e_{1g}^4$ (π_1) ou $a_{2u}^2 e_{1g}^3$ (π_2, π_3) suivant l'origine de l'ion arraché. La notation (π_2, π_3) est utilisée car il y a deux orbitales e_{1g} dégénérées.

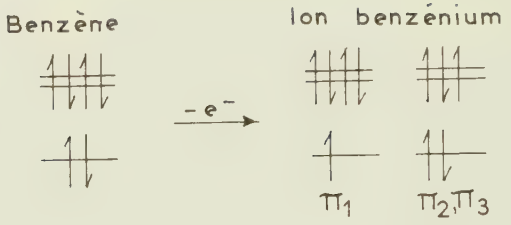
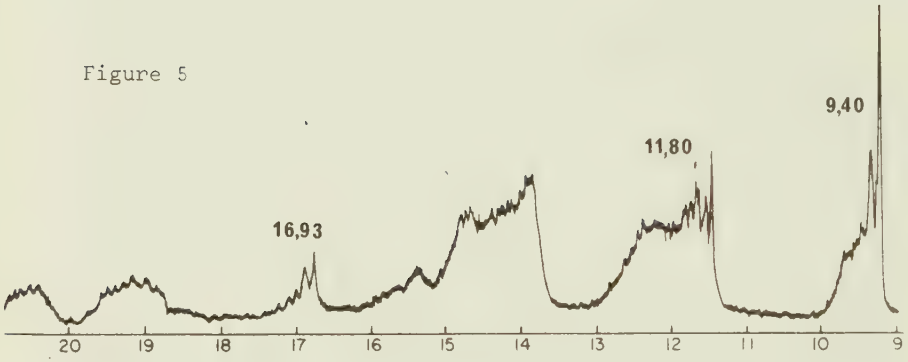


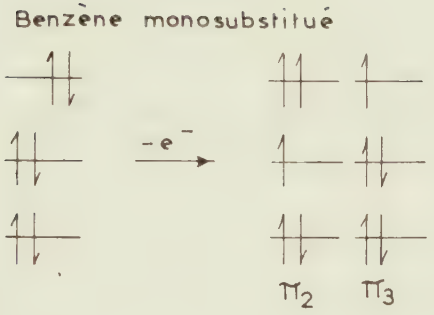
Figure 5



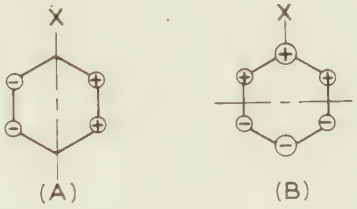
Mais on peut aussi arracher un électron liant σ_{C-H} ou σ_{C-C}, le simple bon sens conduit aux attributions :

π_2, π_3	: 9,40 eV
π_1	: 11,86 eV
σ_{C-H}	: 13,5-16 eV
σ_{C-C}	: 16,93 eV.

Quand on passe à un dérivé monosubstitué, on perturbe le cycle et le premier résultat est de lever la dégénérescence de π_2 et π_3. On observe donc un dédoublement de la bande à 9,40 eV qui peut être plus ou moins important : à peu près nul pour NO_2, et égal à 1,62 eV pour NEt_2.



La situation est résumée par le schéma ci-dessous : ceci s'explique aisément, car les deux orbitales e_{1g} (A et B) ont des symétries différentes ;



l'une a un plan nodal passant par X. On constate effectivement que le dédoublement est surtout dû au déplacement de celle des deux bandes qui correspond à l'énergie la plus faible [3], qui est donc à attribuer à B. De plus, suivant que X est donneur ou attracteur d'électrons, on observe un déplacement plus ou moins important des bandes vers les hautes ou les basses énergies. Par exemple, π_3 apparait pour X = NO_2

à 10,26 eV et pour X = NEt_2 à 7,51 eV.

Les différentes orbitales ne sont pas également sensibles, et en particulier la bande de σ_{C-C} s'écarte peu de 16,51 eV.

Il peut arriver, aussi, que le substituant fasse apparaitre des bandes qui lui sont propres, c'est le cas pour ceux qui comportent des doublets d'électrons : NH_2 à 10,60 eV et F à 14,1 eV.

La forme des bandes peut confirmer les attributions : [3] les deux premières ont peu de structure fine et correspondent donc à des électrons peu liés. Le passage de la molécule à l'ion entraine de faibles variations de la géométrie et on a une transition verticale. La bande π_1 n'est pas toujours visible, mais, par contre, σ_{C-H} donne lieu à un très large massif correspondant à une transition de type adiabatique avec une structure vibrationnelle importante.

Nous avons étudié deux séries de composés, la première comprend les triméthylsilylbenzènes *para*-substitués *p*-X-C_6H_4-$SiMe_3$, la deuxième, les chlorobenzènes substitués en *para* par un groupe MMe_3 où M = C, Si, Ge, Sn. Cette dernière série ayant pour but de recouper les résultats des mesures d'effets FARADAY et de résonance quadripolaire.

1°/ *Dérivés du type p-X-C_6H_4-$SiMe_3$.*

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. On y a fait figurer en plus des potentiels d'ionisation (σ_{C-C}, π_1, π_2 et π_3), les différences $\Delta = \pi_2 - \pi_3$ et $\Delta_X = (\pi_2 - \pi_3)X$ (valeur correspondante pour le dérivé monosubstitué C_6H_5-X). Les spectres de **4** ,**30** , **31** et **34**, sont donnés à titre d'exemple par les figures 6.

- *TABLEAU I* -

X		$\sigma_p(X)$ [a]	σ_{C-C}	π_1	π_2	π_3	$\pi_2 - \pi_3$	$(\pi_2 - \pi_3)X$
MC_2 [b]	4	0,778	16,6	10,98	9,80	9,80	0	0
Br [c]	31	+0,232 [g]	16,61	10,15	9,31	8,67	0,64	0,53
Cl [b]	32	+0,227 [f]	16,73	10,58	9,61	9,01	0,6	0,4
F [b]	10	+0,062	d	d	9,5	9,0	0,5	0,3
H [b]	1	0	d	d	9,0	9,0	0	0
Me_3Si [b]	30	-0,05	16,3	11,03	9,78	8,98	0,8	0
MeO [c]	34	-0,268	e	10,17	9,27	8,47	0,8	0,83

a) Ref.4 b) Réf. N_2 c) Réf. Argon

d) spectre enregistré seulement de 7,5 à 11,5 eV.

e) bande non observée

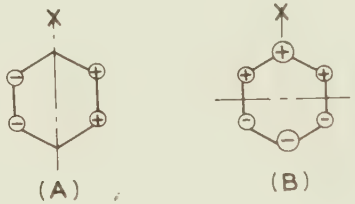
f) bande 2*p*(Cl) à 11,30 et 11,68 (C_6H_5-Cl : 11,42 et 11,76)

g) bande à 10,47 et 11,18 (C_6H_5-Br : 10,65 et 11,20).

Il est évident que deux cas sont singuliers dans la série : c'est le cas où X = NO_2, par le maintien de la dégénérescence de π_2 et π_3, alors que le groupe NO_2 est connu pour avoir une influence électronique importante. Mais dans ce cas, la loi d'additivité relative à $\pi_2 - \pi_3$ est satisfaite puisque pour C_6H_5-$SiMe_3$, Δ est nul comme pour C_6H_5-NO_2 [3], encore que pour C_6H_5-NO_2, l'attribution des bandes faites par TURNER et coll.[3] ne se justifie que par des considérations théoriques qui seront examinées ultérieurement (p.234)

Tout aussi surprenant est le cas de *p*-Me_3Si-C_6H_4-$SiMe_3$ **30** . La loi d'additivité prévoit $\Delta = 0$, et on observe 0,8 eV, ce qui est très important.

Il n'existe, apparemment, pas de rapport entre la constante σ_p [4] du substituant X et π_2, π_3 ou $\pi_2 - \pi_3$. On peut cependant noter que π_2 et π_3 ne sont pas également sensibles à l'effet de X, puisque π_2 varie entre 9,80 et 9,27 eV et π_3 entre 9,80 et 8,47 eV. Les deux orbitales correspondant à π_2 et π_3 qui appartiennent à la symétrie e_{1g} sont respectivement A et B [5].

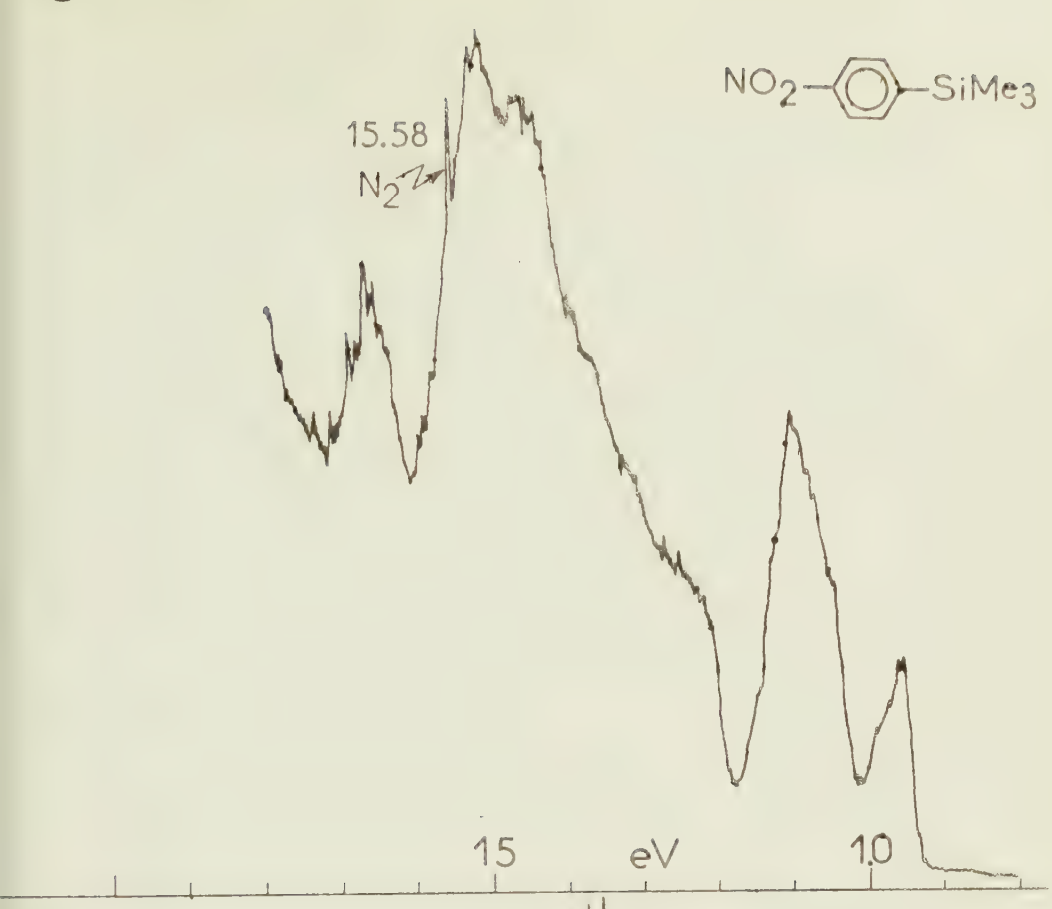


(A) (B)

Celle qui est le plus sensible à la nature de X est évidemment celle pour laquelle le plan de symétrie passant par X et Y n'est pas nodal. C'est donc à B que doit être attribué π_3.

Les informations que nous possédons sur π_1 sont insuffisantes pour entreprendre une discussion. Il en est de même

fig 6



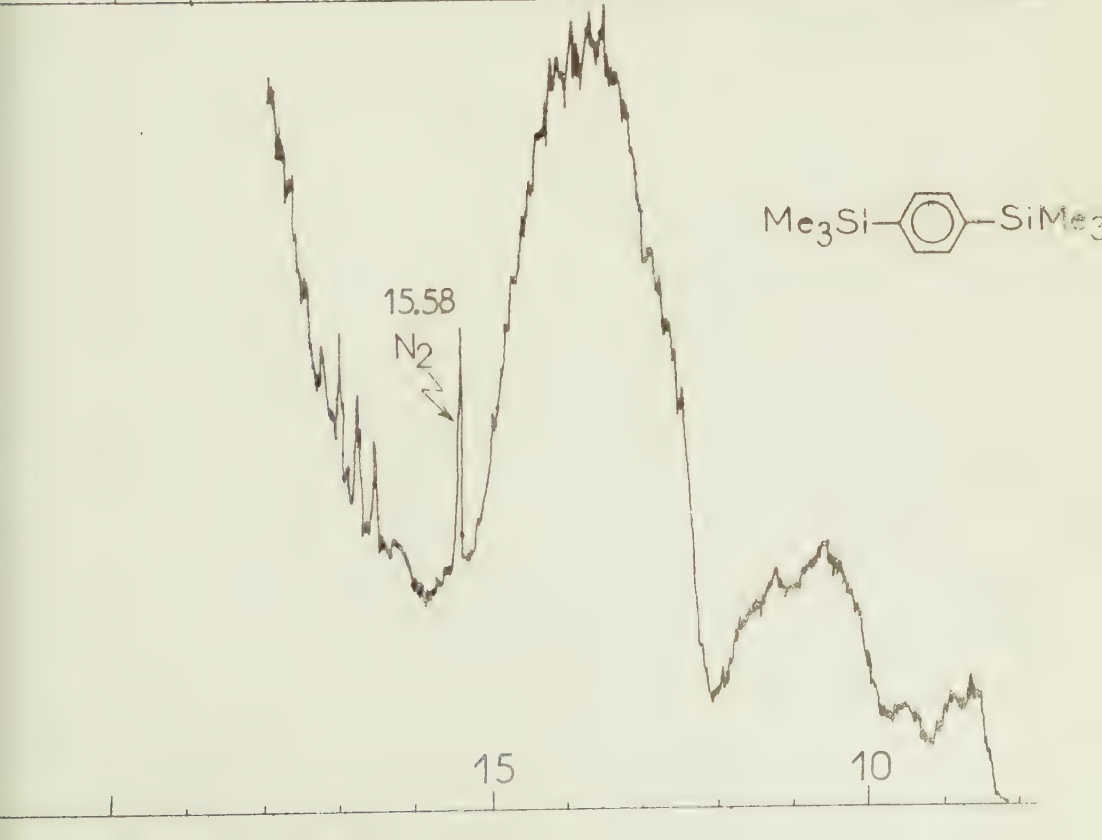
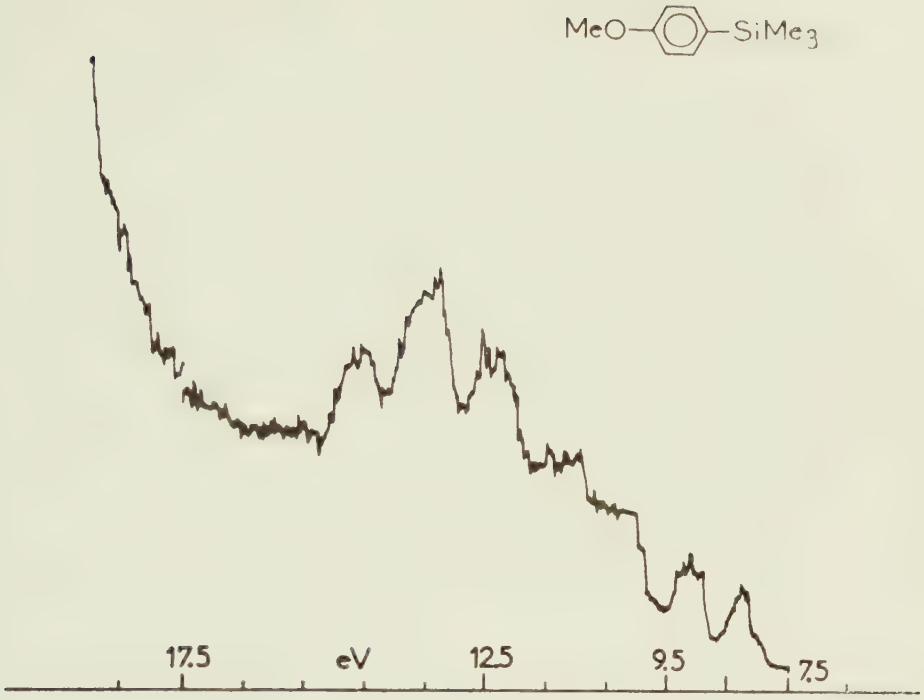
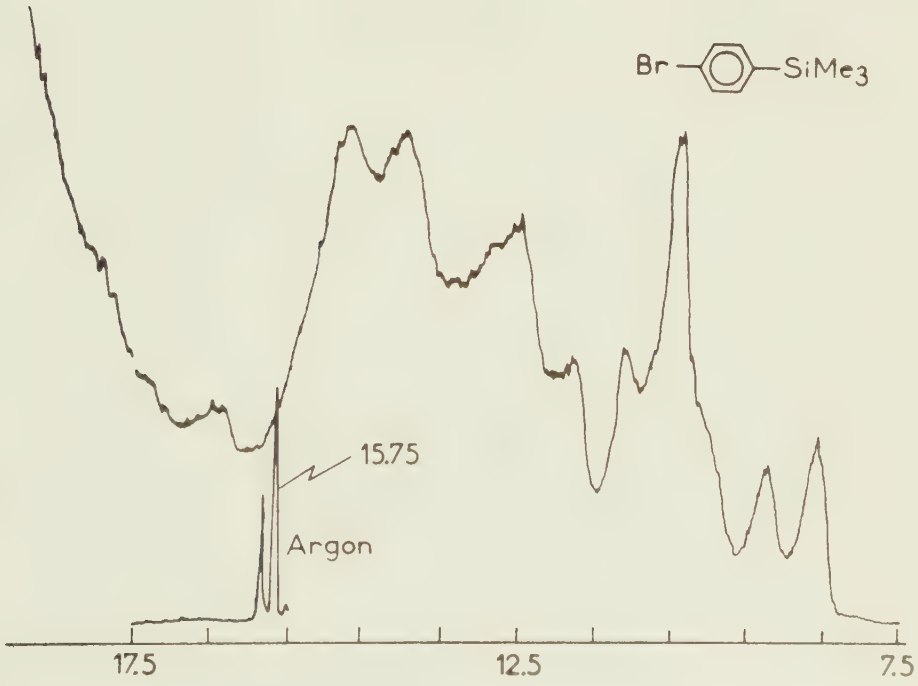


fig 6

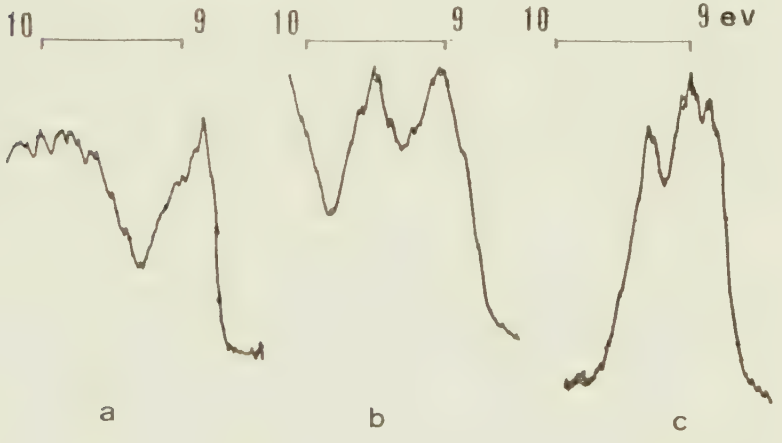




pour la bande aux environs de 16 eV attribuée à l'ionisation d'une liaison σ_{C-C}.

On admettait, généralement que $\Delta = \pi_2 - \pi_3$ n'est important que si au moins l'un des substituants est donneur par résonance et nous en avions tiré argument [6] pour dire que dans le composé p-F-C_6H_4-$SiMe_3$ **10** , le groupe triméthylsilyle est accepteur. Dans ce cas, Δ est assez grand : 0,5 eV, ce qui impose que F soit donneur, même si globalement l'effet (+I) du silicium l'emporte pour donner à π_3, une valeur inférieure : 9,0 à celle du benzène : 9,4 eV.

La figure ci-dessous montre les signaux correspondants de C_6H_5-$SiMe_3$ (c), p-F-C_6H_4-$SiMe_3$ (b) et pour comparaison, du tert-butylbenzène (a).



Dans la série étudiée, Δ est peu différent de ce qu'il est dans le dérivé C_6H_5-X correspondant, à peu près 0,2 eV de plus ; mais π_3 est toujours inférieur à 9,4 eV, ce qui

montre que l'effet de $SiMe_3$ sur la différence $\pi_2 - \pi_3$ est faible, mais que le groupe triméthylsilyle a un effet (+I) qui est supérieur à un effet (-M) dont l'existence ne paraît cependant pas douteuse.

En ce qui concerne la très grande valeur (0,8 eV) observée pour Δ quand X = $SiMe_3$, nous n'avons pas d'explication à proposer. Les résultats antérieurs ne semblent pas indiquer un comportement spécial pour les dérivés symétriques.

Les bandes attribuables aux électrons *p* du chlore seront discutées plus loin, mais celles du brome méritent d'être examinées et une comparaison peut être faite (tableau ci-dessous). Il y a à chaque fois deux bandes que nous noterons I_1 et I_2. L'écart d'énergie entre I_1 et I_2 sera noté δ .

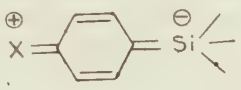
		$\frac{I_1+I_2}{2}$	I_1	I_2	δ
$Cl\text{-}C_6H_5$ *		11,59	11,42	11,76	0,34
$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$	**32**	11,49	11,28	11,70	0,38
$Br\text{-}C_6H_5$ *		10,92	10,65	11,20	0,55
$Br\text{-}C_6H_4\text{-}SiMe_3$	**31**	10,87	10,47	11,18	0,71

* Réf.3.

La différence δ montre (voir paragraphe suivant) que les orbitales non liantes *p* du chlore ne sont pas équivalentes et δ peut donc mesurer la conjugaison entre ces paires d'électrons et le cycle.

La valeur moyenne de I_1 et I_2 reflète le déplacement de ces doublets, tant par effet (+I) que par effet (+M). On voit que l'effet global du groupe $SiMe_3$ est,dans les deux cas, de rendre plus libres les électrons de l'halogène donc de

fournir des électrons au système et ce, surtout dans le cas du dérivé chloré. Mais la différence δ augmente dans les deux cas, par introduction du groupe $SiMe_3$, ce qui montre que la conjugaison de l'halogène est augmentée, ce qui ne peut se faire que par un effet (pπ-dπ)



2°/ Chlorobenzènes : p-Cl-C_6H_4-MMe_3, M = C, Si, Ge, Sn.

Cette série très homogène est particulièrement intéressante, surtout que les spectres sont très bien résolus et d'interprétation facile. L'atome de chlore fait apparaitre deux bandes 3*p*Cl(1) et 3*p*Cl(2) séparées par un intervalle δ , déjà évoqué ci-dessus à propos des composés *p*-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$ et *p*-Br-C_6H_4-$SiMe_3$. Ces bandes sont toujours fines puisqu'elles proviennent d'électrons non-liants et leur attribution est immédiate. Ce dédoublement est dû à ce que, quelque soit l'hybridation qu'on admette pour Cl, l'orbitale qui se conjugue avec le cycle n'est pas équivalente aux deux autres et ce, d'autant plus que la conjugaison est plus importante. Il n'est donc pas étonnant que les substituants (-M) qui, à travers le cycle favorisent cette conjugaison, fassent augmenter ce dédoublement, alors que les substituants (+M) la diminuent :
C_6H_5Cl : 0,34 ; O_2N-C_6H_4-Cl : 0,91 ; Cl-C_6H_4-Cl : <0,2 eV.

La position moyenne de ces deux bandes mesure l'effet électronique global (+M) et (-I) :
C_6H_5-Cl : 11,59 ; O_2N-C_6H_4-Cl : 12,23 ; H_2N-C_6H_4-Cl : 10,89 eV
ce qui montre bien que dans le deuxième cas, le chlore est

particulièrement pauvre en électrons ; alors que dans le troisième, il en possède suffisamment pour les lâcher plus facilement (10,89 eV) que dans le chlorobenzène (11,59 eV), même si la conjugaison des doublets 3*p*Cl avec le cycle aromatique est importante (δ = 0,50 eV).

Les résultats relatifs aux composés *p*-Cl-C_6H_4-MMe_3 sont rassemblés dans le tableau II et les spectres font l'objet de la figure 7. On identifie très facilement les bandes π_2 et π_3, sous la forme d'un doublet du côté des basses énergies. La bande π_1 est moins évidente, mais est révélée par le déplacement continu qu'elle subit dans la série : de 10,76 eV pour X = *t*-Bu à 10,11 eV pour X = $SnMe_3$. La région de 11,5 à 13 eV est occupée par le massif dû probablement à σ_{C-H} et enfin vers 16 eV se produit l'ionisation de σ_{C-C}.

Il est aisé de remarquer d'après le tableau II, que la variation de π_2 et de π_3 en fonction de la nature de M, n'est pas monotone dans la série, mais que la moyenne $\overline{\pi_{2,3}}$ varie à l'inverse de l'électronégativité E_A de M dans l'échelle de ALLRED et ROCHOW [7] : C : 2,55 ; Si : 1,90 ; Ge : 2,01 ; Sn : 1,96. Cependant, on s'attendrait à ce que $\overline{\pi_{2,3}}$ augmente quand E_A diminue et c'est l'inverse qui se produit.

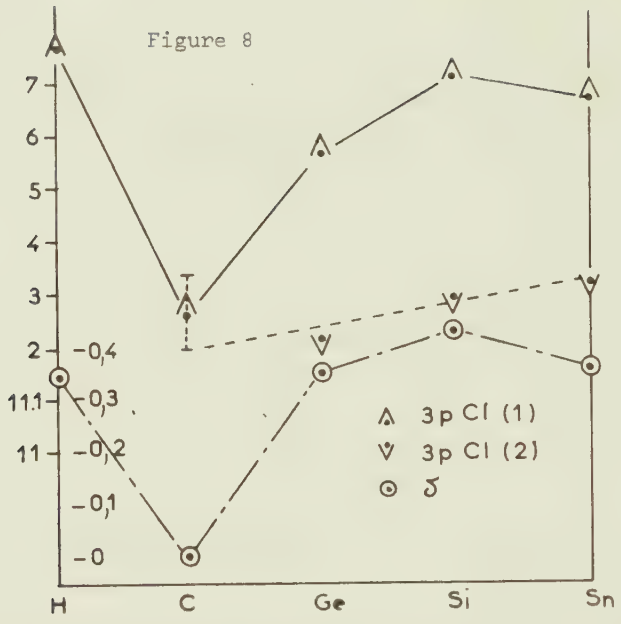
Il vaut mieux essayer d'analyser les résultats en oubliant toutes les échelles d'électronégativité. Commençons par les bandes du chlore. La figure 8 montre les variations de 3*p*Cl(1), 3*p*Cl(2) et δ en fonction de M, pris dans l'ordre C, Ge, Si, Sn (ce classement sera justifié ultérieurement). Le dédoublement est dû à la différence d'énergie entre les doublets introduite par la conjugaison de l'un des deux avec le cycle. L'une des bandes ne doit donc être soumise qu'à l'effet inductif de MMe_3, et par suite être à peu près indépendante de M. C'est effectivement ce que l'on constate.

- *TABLEAU II* -

		σ_{C-C}	$3p_{Cl(1)}$	$3p_{Cl(2)}$	σ_{Cl}	δ	π_1	π_2	π_3	$\overline{\pi_{2,3}}$	$\pi_2-\pi_3$
H [a]		16,8	11,76	11,42	11,59	0,34	12,35	9,71	9,31	9,51	0,40
C	**38**	16,58	11,26	11,26	11,26	0	10,76	9,51	8,82	9,17	0,69
Si	**32**	16,73	11,70	11,28	11,48	0,42	10,58	9,61	9,03	9,31	0,58
Ge	**40**	16,84	11,56	11,21	11,39	0,35	10,41	9,51	8,84	9,17	0,67
Sn	**39**	16,58	11,66	11,31	11,46	0,35	10,11	9,64	8,95	9,34	0,69

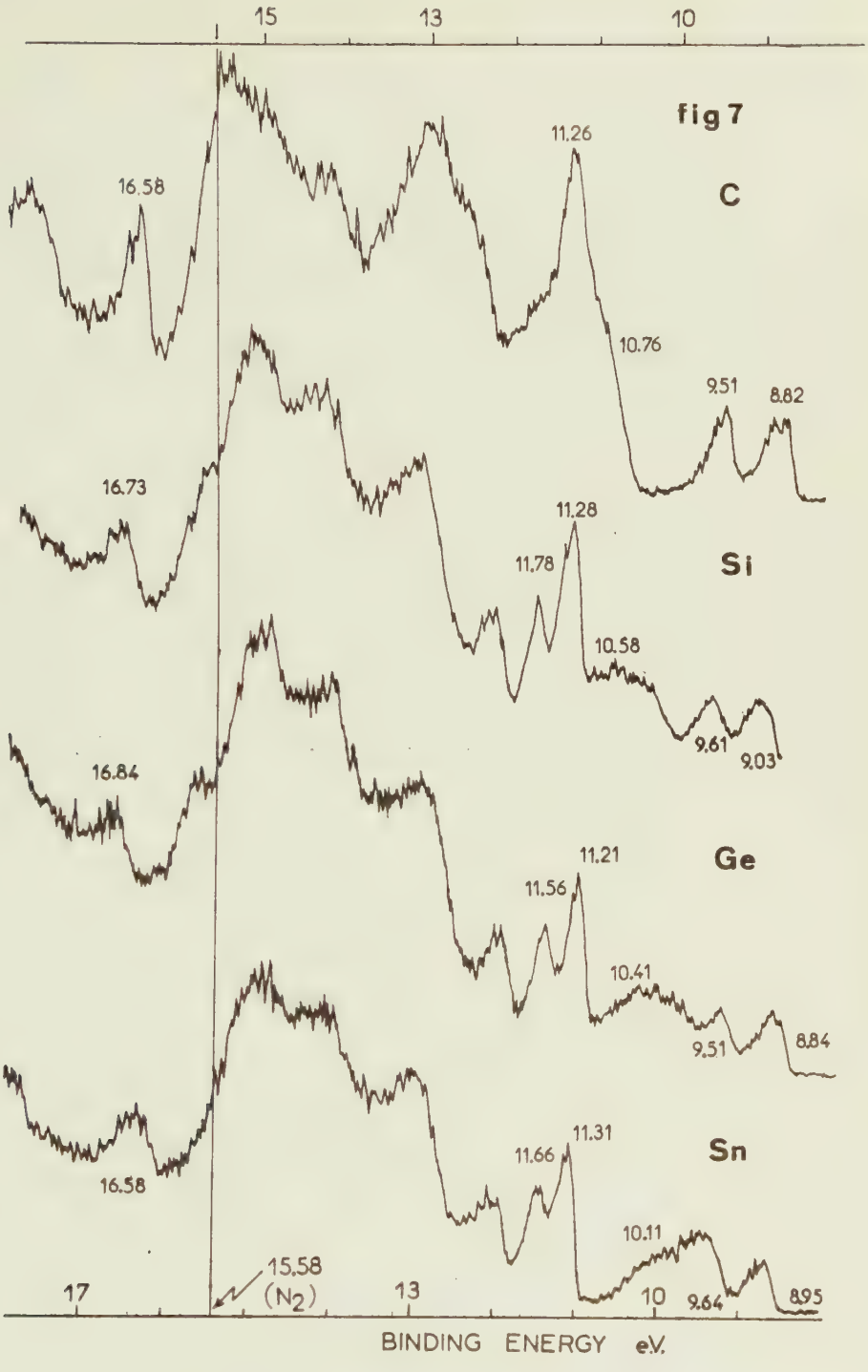
(a) Réf. 3.

Figure 8



L'ordre des effets inductifs des trois groupes MMe_3 est cependant, d'après les valeurs de 3pCl(2) : Ge (11,21 eV)< Si (11,28 eV)< Sn (11,31 eV). C'est celui qui a été adopté pour la figure 9. Pour le carbone, la bande est unique, mais large et superposée à la bande Π_1 et on peut le classer avant le germanium. Par contre, la deuxième bande est en plus très sensible aux effets de conjugaison. Cet effet est très faible pour le dérivé tertiobutylique (compte tenu de la résolution la différence entre les deux bandes est inférieure à 0,2 eV) mais passe visiblement par un maximum pour M = Si (différence 0,42 eV). La conjugaison est encore plus nettement visible si on examine la variation de δ. C'est donc dans le cas où M = Si que la liaison chlore-phényle est la plus double.

Ceci est à rapprocher des résultats de la NQR. On avait admis l'ordre des électronégativités : C> Ge> Si~ Sn et pour l'effet ($p\pi$-$d\pi$) : Si> Ge> Sn ; le premier influençant l'ionicité de la liaison C-Cl, le deuxième son caractère de liaison double. Le tout conduisant à une variation régulière de


15
13
10
fig 7
C
16.58
11.26
10.76
9.51
8.82
Si
16.73
11.28
11.78
10.58
9.61
9.03
Ge
16.84
11.21
11.56
10.41
9.51
8.84
Sn
16.58
11.31
11.66
10.11
9.64
8.95
15.58
(N2)
17
13
10
BINDING ENERGY eV.

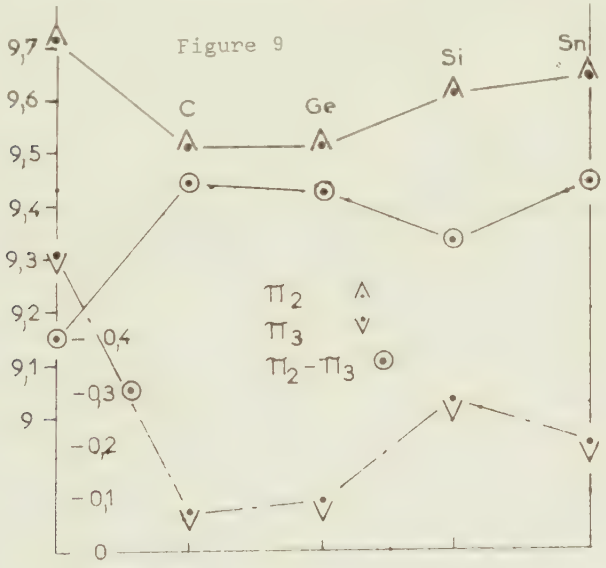
la constante de couplage quadripolaire e^2qQ dans l'ordre : C < Si < Ge < Sn, qui ne s'expliquait par un effet (pπ-dπ) important, que dans le cas où M = Si. Notons cependant, que l'effet global est un effet donneur par rapport au chlorobenzène, ainsi qu'il ressort de la valeur moyenne σ_{Cl} des énergies des deux bandes ^3p Cl(1) et ^3pCl(2) qui est toujours inférieure (maximum 11,48 pour X = Si) à ce qu'elle est pour le chlorobenzène (11,59 eV), ce qui veut dire que l'effet (+I) est le plus fort.

Bandes benzénoïdes.

En vertu d'arguments exposés plus haut, une seule de ces bandes (π_3 attribuée à B) est vraiment sensible à la nature de M. L'autre n'est influencée que par une modification générale de la densité électronique sur le cycle.

Si l'on classe les substituants dans le même ordre que ci-dessus (C, Ge, Si, Sn) et que l'on établit le même type de graphe (figure 9 que pour ^3p Cl, on observe une tendance générale analogue : la bande π_2 est nettement moins sensible que la bande π_3 (entre les limites: 0,13 et 0,21 eV).

Figure 9



Mais cette fois, pour M = Si, la différence $\pi_2 - \pi_3$ est minimale et ceci est très important, car cela signifie que les électrons p apportés par le chlore sont récupérés par le silicium par effet (pπ-dπ) limitant la différence $\pi_2 - \pi_3$ en rapprochant le cycle de ce qu'il est dans le benzène. On a vu que c'est dans ce cas que la conjugaison du chlore est la plus grande. La différence correspondante $\pi_2 - \pi_3$ étant la plus faible, il faut que l'élément M soit le plus conjugué de la série. Ce que l'on voit nettement sur la figure 10, où on a porté à la fois δ et $\pi_2 - \pi_3$.

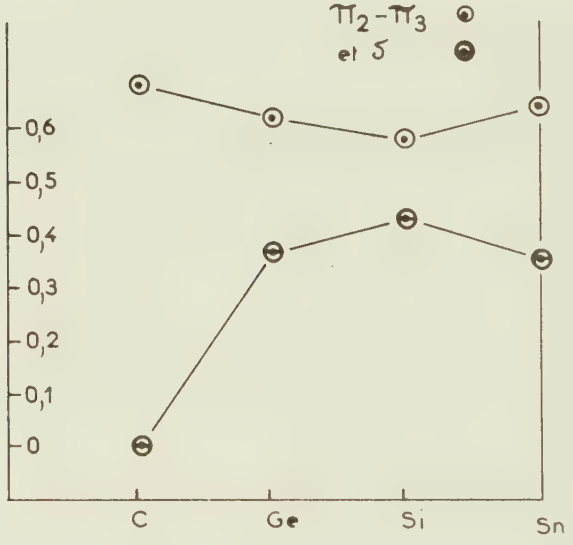


Figure 10

Par rapport au chlorobenzène, la valeur moyenne $\overline{\pi_{2,3}}$ est abaissée, ce qui montre que l'effet (+I) l'emporte sur l'effet (-M).

Nous pensons avoir là un résultat très important, car l'effet ($p\pi$-$d\pi$) parait être non seulement mis en évidence mais mesuré, et de plus les interprétations osées des résultats de la NQR et de l'effet FARADAY trouvent ici une indiscutable confirmation.

La bande π_1 (≃ 10 eV) varie de façon monotone dans la série, tout comme le moment quadripolaire, par suite probablement d'un subtil dosage des deux effets (+I) et (-M). La précision avec laquelle est connue la position de σ_{C-C} est insuffisante pour spéculer sur sa variation.

Etude par spectroscopie ESCA de triméthylsilylbenzènes para-substitués.

Cette méthode s'adresse, en principe, aux électrons internes. Cependant, il est logique de penser que l'énergie de ceux-ci n'est pas indifférente à l'existence des électrons externes et effectivement, on s'est très vite aperçu que le potentiel d'ionisation d'un électron d'une sous-couche donnée dépendait du degré d'oxidation de l'élément.

Par exemple [8] :

	Xe	XeF_2	XeF_4	XeF_6
3d 5/2	0(arb.)	3,0	5,5	7-8

Pour une coordinence donnée, il y a également un déplacement chimique, analogue au déplacement isomérique en spectroscopie Mössbauer, mais plus faible que le précédent [9] :

	CHF_3	CF_4
F 1s	694,4	695,4

L'interprétation des spectres parait simple dans son principe : Si E_c est l'énergie cinétique de l'électron arraché par un photon $h\nu$, l'énergie de l'orbitale considérée ou énergie de liaison E_o de l'électron est donnée par :

$$E_o = h\nu - E_c$$

Dans le cas qui nous intéresse, l'anticathode étant en magnésium, on a des rayons Mg Kα :

$$E_o = 1253,7 \text{ eV} - E_c$$

En fait, il s'agit là, d'une approximation grossière :

- L'électron interne est proche du noyau et il va quitter celui-ci plus ou moins facilement suivant la charge qui l'entoure.
- Pour être libéré, l'électron doit traverser le nuage des électrons de valence, l'énergie cinétique emportée est donc en fait :

$$E_c = 1253,7 \text{ eV} - E_o - W$$

où W est le travail que doit fournir l'électron pour sortir.

Il est clair, que l'énergie d'ionisation E.I. aussi bien que W dépend de l'environnement chimique et que, par suite, les différences dans E_c ne traduisent pas forcément des différences dans E.I.

En fait, ce que l'on mesure c'est :

$$E = E_o + W \qquad (1)$$

Si l'on appelle q_i la charge portée par le noyau étudié i , le travail d'arrachement de l'électron est composé de deux termes, l'un dû à i :

$$\int_o^\infty \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o} \cdot \frac{q_i}{r^2} \, dr = kq_i$$

l'autre dû aux autres atomes j de la molécule et si r_{ij} désigne leur distance par rapport à i, on a une somme de j termes en $1/r_{ij}$:

et finalement : $\sum_{i \neq j} q_i/r_{ij}$

$$E = E_o + kq_i + \sum_{i \neq j} q_j/r_{ij} \qquad (2)$$

Si les r_{ij} sont souvent connus, il n'en est pas de même de q_j et de k. Pour déterminer k, on utilise des molécules simples où q_i est calculé par la formule de PAULING :

$$I = 1 - \exp\left[0,25(\chi_A - \chi_B)^2\right]$$

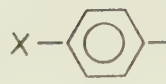
où I est l'ionicité de la liaison A-B. Mais dans les molécules complexes , q_i et q_j ne peuvent être obtenus que par des méthodes LCAO : CNDO , par exemple.

La première conséquence est que l'évaluation de E_o est tributaire de ce calcul et ne peut donc pas servir à contrôler celui-ci. De plus, dans la méthode CNDO, l'attribution des charges à un atome ou à son voisin, revient à imposer une "frontière" arbitraire entre les deux atomes, ce qui introduit une incertitude sur le terme en q_j .

Nous verrons que cette difficulté n'apparait pas aux basses énergies où les électrons externes ne sont, pour ainsi dire, pas soumis à ces effets.

Enfin, il faut remarquer qu'en phase solide, l'électron qui s'échappe, doit traverser des couches d'atomes et qu'il s'ensuit un travail d'extraction qui est d'autant plus sensible que l'échantillon est plus isolant et qu'il acquiert de ce fait une charge superficielle positive.

Quoiqu'il en soit, nous avons étudié les molécules suivantes :



$$X = \begin{cases} -H & \underline{1} & 1 \\ -SiMe_3 & \underline{2} & 30 \\ -NO_2 & \underline{3} & 4 \\ -Br & \underline{4} & 31 \end{cases}$$

Nous pensions pouvoir distinguer les différents atomes de carbone du cycle, après étude des électrons C 1s. Nous fondions cet espoir sur un travail de CLARK et coll.[10] portant sur des benzènes monosubstitués.

Les résultats sont quelque peu décevants. La figure 11 montre les signaux C 1s des quatre molécules précédemment citées. Il est frappant que même les carbones du groupe $SiMe_3$ ne se distinguent pas des carbones aromatiques. Encore une fois, cela ne veut pas dire que tous les électrons C 1s ont la même énergie de liaison E_o puisque ce que l'on mesure c'est $E = E_o + W$ et que W dépend de la charge (équation 2). La constante k relative à C 1s peut être estimée en étudiant une série de molécules simples. SIEGBAHN et coll. proposent 21,9 eV par unité de charge et CLARK suggère de prendre $k = 25$ eV.

On peut en déduire qu'une charge nette de 0,04 électron entraine une variation de E de 1 eV, ce qui correspond à la résolution de l'appareil. Des différences de 0,2 électrons étant tout-à-fait possible, des écarts de 5 eV sur les E_o peuvent exister et n'être pas visibles. Cependant, si les bandes C 1s des composés $\underline{1}$ et $\underline{2}$ ont une largeur de 1,2 eV et sont probablement simples, celles des composés $\underline{3}$ et $\underline{4}$ sont bien plus larges (2 eV).

Il est sans doute possible d'étaler ces signaux et de les analyser avec un système de déconvolution ou de les enregistrer par point, puis de traiter le problème mathématiquement en admettant une forme gaussienne. On pourrait alors, distinguer les différents carbones .

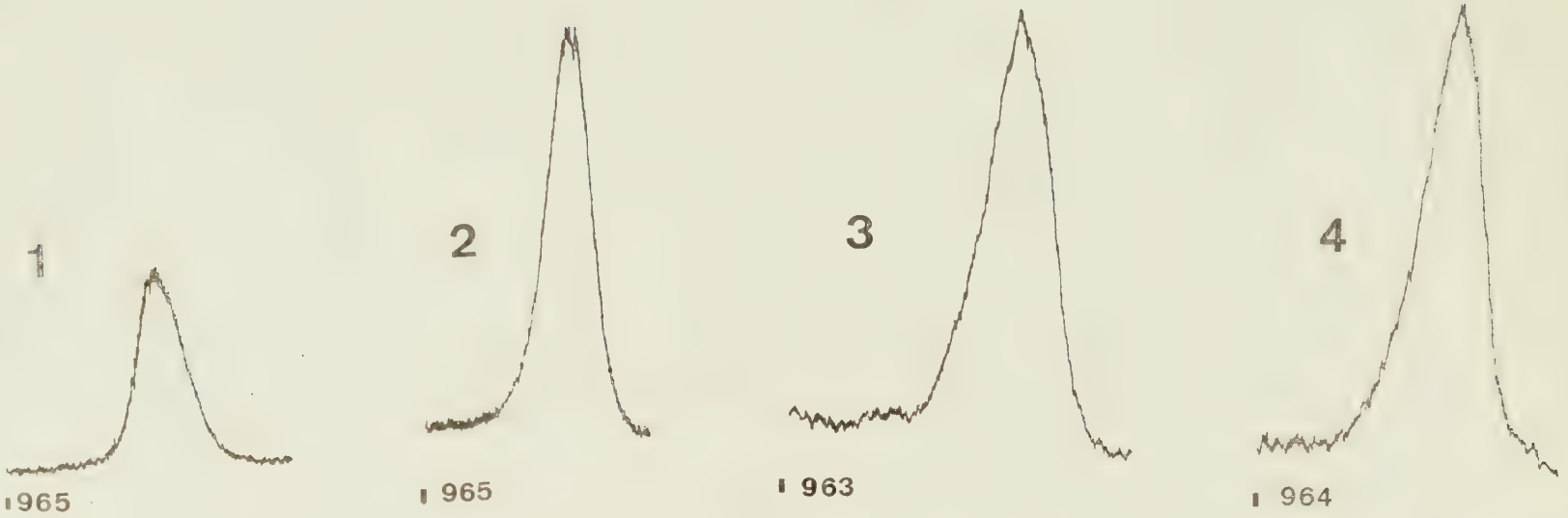


fig 11

Dans le signal du composé 2 (X = $SiMe_3$) , on doit pouvoir, aussi, distinguer le pic correspondant à C 1s des groupes CH_3 . Nous laisserons ce travail pour plus tard et nous nous contenterons de rassembler les valeurs de E dans le tableau 3 , en y ajoutant quelques commentaires.

Les différences observées d'un composé à l'autre pour les atomes de carbone peuvent très bien provenir de différences dans les charges superficielles. D'autant plus qu'elles suivent exactement celles de Si 2s et Si 2p .

Dans 3 (X = NO_2), l'énergie de N 1s est très basse.Les dérivés nitrés apparaissent généralement vers 411 eV. Il y a sans doute là, un effet global donneur du groupe $SiMe_3$, car pour l'azote où k = 25,8 [3] cela exigerait d'après l'équation 2 , une différence de charge de 0,2 électron par rapport à C_6H_5-NO_2.

Corrélativement, l'oxygène est abaissé de 7 eV, par rapport aux dérivés nitrés et comme pour l'oxygène k = 25,8[3], la différence de charge n'explique sûrement pas tout.

Le dérivé bromé n'a rien de particulier , sinon, un couplage spin-orbite très net : 5,7 eV (voir figure 12) .

Enregistrement des spectres

L'appareil utilisé pour l'enregistrement des spectres ESCA est un spectromètre AEI ES 100 comportant :

- une anticathode : Mg 12 kV , 20 mA
- un analyseur : fente de 0,1"
- intensité : 10^3 coups/s^{-1}
- durée : 30 mn.

Les échantillons étudiés sont sublimés ou évaporés sur une feuille d'or à - 130°C .

- TABLEAU III -

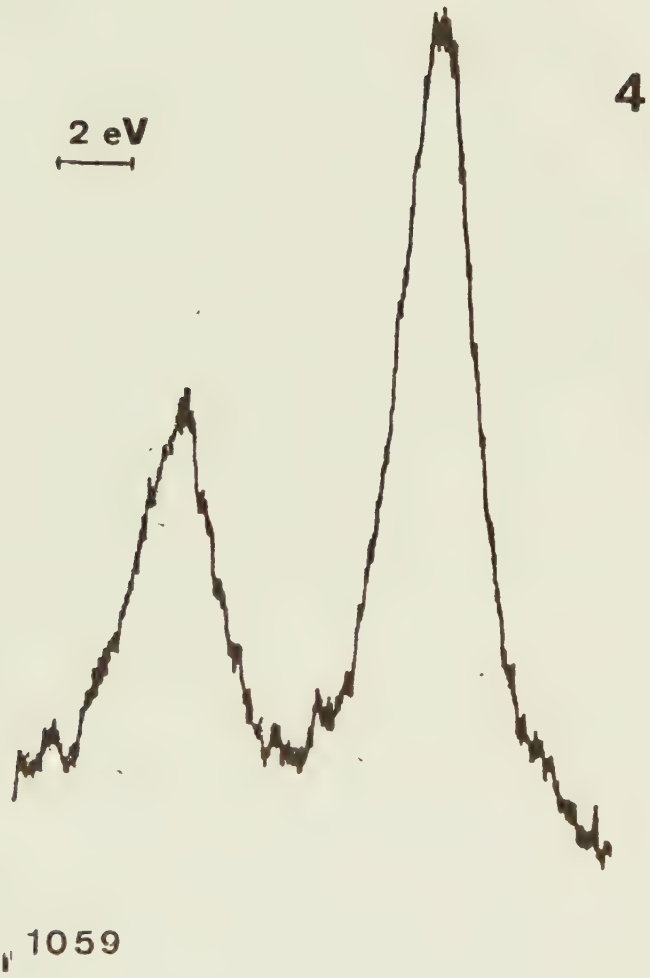
	X = H	*X = $SiMe_3$*	*X = NO_2*	*X = Br*
C 1s	284,3* (1,2)**	284,9 (1,3)	284,6 (2,1)	284,7
Si 2p	99,9	100,4	99,8	100,1
Si 2s	151,4	151,7	150,8	150,8
			N 1s : 406,2	Br 3d : 70,1
			O 1s : 534,3	Br 3p : 184,7 / 190,4 }+
				Br 3s 259,4

* E en eV : voir texte, équation (1)

** Largeur à mi-hauteur

\+ Couplage spin-orbite 5,7 eV.

fig 12



C - INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS.

Interprétation théorique des résultats :

Principe de la méthode CNDO/2 .

La plupart des calculs ayant pour but de déterminer la structure électronique de molécules reposent sur une approximation suivant laquelle, chaque électron est indépendant des autres dans le champ du noyau d'une part, et dans le champ des autres électrons d'autre part.Ceci entraine qu'une équation à n électrons fait place à n équations. C'est l'approximation dite de HARTREE-FOCK. Le hamiltonien peut alors s'écrire :

$$F = 1/2\,\nabla_1^2 + \sum_g Z_g/r_{g_1} + \int dx_2 . 1/r_{12}(1-P_{12})\rho(x_2,x_2') \qquad [1]$$

où les différents termes représentent respectivement : l'énergie cinétique, l'attraction noyau-électron et l'interaction réciproque de l'électron avec les autres électrons.

A cet opérateur, correspondent des fonctions propres à un électron ou fonctions orbitales Ψ_i telles que :

$$F\Psi_i(x) = \varepsilon_i\Psi_i(x) \qquad [2]$$

où ε_i est l'énergie de l'orbitale Ψ_i. Les fonctions Ψ_i sont alors utilisées pour recalculer les densités électroniques $\rho(x_2,x_2')$ qui servent elles-mêmes à calculer Ψ_i et ainsi de suite.

Cette méthode est particulièrement intéressante pour la spectroscopie photoélectronique, car ainsi que l'a vérifié

KOOPMANS[1], les ε_i représentent les potentiels d'ionisation successifs.

La résolution de l'équation [2] est plus ou moins compliquée suivant la complexité du système étudié, mais le plus souvent, on évite l'intégration numérique directe en présentant la solution comme une combinaison linéaire de fonctions déterminées. On est, alors, ramené au problème algébrique du calcul des coefficients.

Dans les méthodes dites LCAO, l'orbitale moléculaire est supposée être une combinaison linéaire d'orbitales atomiques localisées sur les différents atomes. Dans la méthode CNDO proposée par POPLE et coll.[2,3], on utilise des orbitales atomiques de SLATER dont les composantes radiales sont en $r^{n-1}e^{-\alpha r}$ ou des orbitales gaussiennes en $r^{n-1}e^{-\alpha r^2}$. Mais on simplifie le calcul en négligeant certaines intégrales ou en considérant certaines autres comme des paramètres choisis de façon à reproduire correctement certaines propriétés.

Tout d'abord, seules les orbitales atomiques occupées dans l'état fondamental sont prises en considération. Puis, seuls les électrons de valence sont explicitement utilisés dans le calcul, tandis que les orbitales profondes dites de coeur sont traitées comme un ensemble non polarisé.

Enfin on néglige complètement le recouvrement différentiel des orbitales, ce qui peut s'écrire :

$$\chi_\mu \chi_\nu = \delta_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu$$

Dans la méthode CNDO, les éléments de l'opérateur [1] s'écrivent généralement :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2 P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}\gamma_{AB}$$

où A et B désignent deux atomes, μ et ν deux orbitales, P_{AA} est la densité électronique définie par :

$$P_{AA} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}$$

avec évidemment $\sum_{A} P_{AA} = N$: nombre total d'électrons.

γ_{AB} désigne l'intégrale d'interaction :

$$\gamma_{AB} = \langle \mu_A \mu_A / \nu_B \nu_B \rangle$$

$U_{\mu\mu}$ est un paramètre qui tient compte de l'énergie cinétique et du potentiel des orbitales de coeur, V_{AB} est le potentiel créé sur B par les électrons de coeur de A, $\beta_{\mu\nu}$ tient compte de ces mêmes grandeurs dans les termes diagonaux.

Ces paramètres sont obtenus de la façon suivante :

$$U_{\mu\mu} = 1/2(I_\mu + A_\mu) - (Z_A - 1/2)\gamma_{AA}$$

où I et A sont le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'orbitale μ, Z_A est la charge de coeur (charge du noyau moins les charges des électrons de coeur) .

γ_{AA} est évalué à l'aide d'orbitales de SLATER, avec

des exposants basés sur les règles de SLATER.

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2\Delta_{\mu\nu}(\beta^{\circ}_{A} + \beta^{\circ}_{B})$$

où β° est un paramètre empirique et où l'intégrale de recouvrement Δ est calculée à l'aide d'orbitales de SLATER.

$$V_{AB} = - Z_B/R_{AB} \text{ et } \gamma_{AB} = 1/R_{AB}$$

Il est à noter que dans $U_{\mu\mu}$, le premier terme n'est autre que l'électronégativité dans l'échelle de MULLIKEN.

Le calcul est conduit à l'aide d'un programme dû à DOBOSH et coll.[4] modifié par le Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de MARSEILLE-SAINT-JEROME. Le programme contient à l'avance, tous les paramètres : U, Z, γ et β° , ainsi que les exposants relatifs aux orbitales de SLATER. Il suffit de lui fournir le numéro atomique des éléments, les orbitales à prendre en compte (d ou pas, par exemple) et la géométrie du système sous forme de coordonnées cartésiennes, à l'aide d'un premier programme adapté pour IBM 1130 à partir d'un programme appelé SYMET[5] qui part des distances interatomiques et des angles de valence. Ceux-ci ne sont pas toujours connus et l'on est obligé d'utiliser des valeurs expérimentales obtenues pour des composés voisins. Par exemple, pour p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$ on emploie les longueurs de liaison de C_6H_5-NO_2, C_6H_5-SiH_3 et $SiMe_4$ tirées des tables classiques[6]. Les paramètres utilisés sont ceux initialement proposés par POPLE[2]. Ils sont rassemblés dans le tableau ci-après :

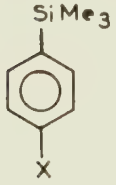
Atome	n*	exposant de SLATER	U_{ss}	U_{pp}	U_{dd}	Z_A	γ_{AA}	β°_A
H	1	1,200					20,4070	
C	2	1,625	-14,051	-5,572		4	16,0628	-21,0
N	2	1,950	-19,316	-7,275		5	19,2753	-25,0
O	2	2,275	-25,390	-9,111		6	22,4879	-31,0
F	2	2,600	-32,272	-11,080		7	25,7004	-39,0
Si	3	1,3833	-10,0327	-4,1325	-0,33700	4	9,7163	-13,065
Cl	3	2,0333	-21,5906	-8,7081	-0,97695	7	14,2818	-22,330

* nombre quantique principal.

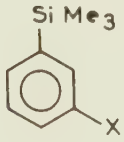
Application aux dérivés aromatiques du Silicium :
Interprétation théorique des résultats.

La méthode fournit donc la charge nette portée par chaque atome de la molécule et les résultats utiles pour la discussion sont reportés dans les tableaux I et II .

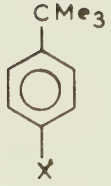
Dans tous les cas, les charges portées par les six atomes de carbone du cycle sont données. La numérotation des atomes est celle qui est utilisée pour la programmation du calcul. Les molécules suivantes ont été étudiées :



X = NO_2, $SiMe_3$, Cl, OMe, NH_2, H, F.



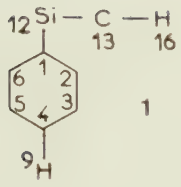
X = NO_2, NH_2



X = H, Cl.

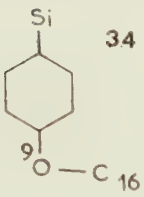
Le premier problème qui se soit posé a été de décider du choix des orbitales à utiliser et en particulier, ce qui était primordial pour nous, de voir si l'introduction des orbitales *d* modifiait le résultat ou non, entrainant (ou pas) un rapport avec une éventuelle conjugaison. Le mieux était

- *TABLEAU I** -



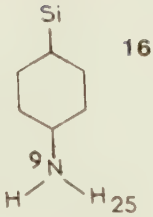
1

1	4,15479
2	3,97338
3	3,99512
4	3,98872
5	3,99510
6	3,97620
9	1,00774
12	3,30668
13	4,21179
16	0,989134



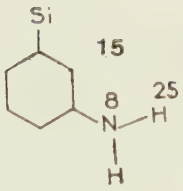
34

1	4,17652
2	3,95135
3	4,06219
4	3,80884
5	4,05301
6	3,95472
9	6,21531
12	3,30522
13	4,21258
16	0,989426
25	3,86687



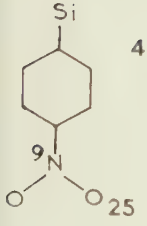
16

1	4,18061
2	3,95614
3	4,04828
4	3,84989
5	4,04826
6	3,95308
9	5,26743
12	3,30829
13	4,21208
16	0,989995
25	0,894550



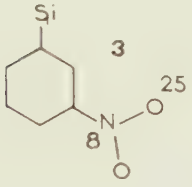
15

1	4,13392
2	4,02864
3	3,85699
4	4,04262
5	3,97608
6	4,00265
8	5,26823
12	3,30912
13	4,21166
16	0,989663
25	0,895428



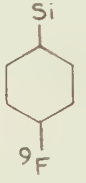
4

1	4,13747
2	3,97691
3	3,98269
4	3,95366
5	3,98099
6	3,97419
9	4,57702
12	3,30316
13	4,21112
16	0,984103
25	6,29687



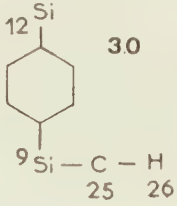
3

1	4,15963
2	3,96376
3	3,95618
4	3,97617
5	3,99587
6	3,95357
8	4,57562
12	3,30057
13	4,21118
16	0,983821
25	6,29889



10

1	4,17277
2	3,95338
3	4,05148
4	3,76612
5	4,05152
6	3,95630
9	7,20675
12	3,30297
13	4,21218
16	0,987731



30

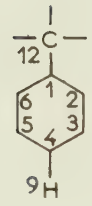
1	4,14956
2	3,97554
3	3,97839
4	4,14956
5	3,97554
6	3,97839
9	3,30765
25	4,21187
26	0,989229

32

1	4,16127
2	3,96653
3	4,01106
4	3,91009
5	4,01110
6	3,96364
9	7,11683
12	3,30594
13	4,21171
16	0,98781

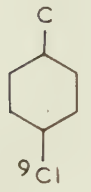
* charges calculées en tenant compte des orbitales d .

- *TABLEAU II** -



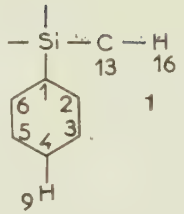
9

1	3,96571
2	4,01754
3	3,98560
4	4,00468
5	3,93580
6	4,01487
9	1,00842
12	3,95185



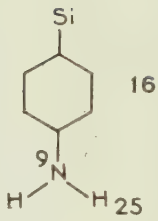
38

1	3,97001
2	4,00385
3	4,00556
4	3,87819
5	4,00536
6	4,00656
9	7,17834
12	3,95044



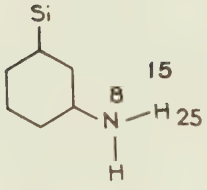
1

1	4,10431
2	3,98113
3	3,99452
4	3,99345
5	3,99446
6	3,98311
9	1,00784
12	3,48687
13	4,16795
16	9,88872



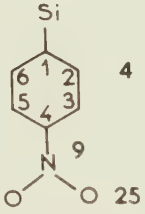
16

1	4,13364
2	3,96367
3	4,04664
4	3,85283
5	4,04657
6	3,96157
9	5,26751
12	3,48762
13	4,16844
16	0,989546
25	0,894925



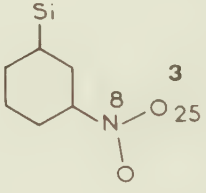
15

1	4,08701
2	4,03621
3	3,85530
4	4,04584
5	3,97447
6	4,01125
8	5,26813
12	3,48866
13	4,16788
16	0,989212
25	0,895485



4

1	4,09247
2	3,98452
3	3,98077
4	3,95699
5	3,97934
6	3,98270
9	4,57671
12	3,48234
13	4,16678
16	0,983613
25	6,29772



3

1	4,11534
2	3,97146
3	3,95450
4	3,97924
5	3,99432
6	3,96191
8	4,57557
12	3,47960
13	4,16670
16	0,983327
25	6,29908

* charges calculées sans tenir compte des orbitales d .

de comparer les isomères *méta* et *para*-substitués. C'est ce que l'on peut faire pour les dérivés aminés et nitrés.

La RMN de ^{14}N (p.124, 127 et 130), de ^{15}N et de ^{1}H avait donné les résultats suivants :

	NO_2		NH_2	
	m	*p*	*m*	*p*
$\delta^{15}N$	327,34	326,98	-302,15	-
$\delta^{14}N$	9	12	-	-
$\delta\ ^{1}H$	-	-	- 0,02	0

La différence entre les deux isomères est dans tous les cas très nette. Les charges calculées avec (ad) et sans (sd) les orbitales *d* sont les suivantes :

		NO_2		NH_2	
		m	*p*	*m*	*p*
N	ad	+ 0,4244	+ 0,4220	- 0,26823	- 0,26743
	sd	+ 0,542443	+ 0,542329	- 0,26813	- 0,26751
H	ad	-	-	+ 0,104514	+ 0,105075
	sd				

Il est évident que seule l'utilisation des orbitales *d* permet de rendre compte de la différence importante entre les isomères nitrés *méta* et *para*. Dans le cas des amines, la différence est faible mais rend compte du fait que les protons sont nettement plus positifs par délocalisation du doublet de l'azote dans le dérivé *para*.

Le deuxième problème est celui des paramètres à utiliser. Nous nous sommes référés pour ce faire à un travail

de SEBASTIAN et coll.[7] qui ont trouvé une relation rigoureusement linéaire entre le déplacement chimique δ_p du proton en *para* dans C_6H_5-X et la charge nette de cet atome. Du spectre RMN de C_6H_5-$SiMe_3$ **1** on déduit δ_p = 0,115 ppm (par rapport au benzène) ce qui, d'après la référence (7), doit correspondre à une charge q = -0,009. En tenant compte des orbitales *d*, on calcule-0,00774 et, sans en tenir compte-0,00784. La différence est évidemment très faible, mais montre que les paramètres sont acceptables.

Bon nombre de nos résultats peuvent s'interpréter à l'aide des charges calculées. Nous les examinerons dans l'ordre où ils ont été exposés.

Les déplacements chimiques des protons mériteraient peut-être d'être examinés en détail, mais la méthode CNDO/2 ne distingue pas les électrons σ et π. C'est là, l'un de ses défauts qui se veut d'ailleurs être un avantage puisque la distinction entre électrons σ et π n'est au fond qu'une vue de l'esprit.

Un examen rapide des déplacements chimiques δ_m des protons du *méta*-nitrophényltriméthylsilane **3** (p.29) ne nous a montré aucune relation, même grossière, entre δ_m et les charges des protons ou celles des atomes de carbone qui les portent. Nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

Par contre, il est valable d'examiner les *couplages* $J^{13}C\text{-}H$. En principe, dans le groupe $SiMe_3$, $J^{13}C$-H augmente avec le caractère *s* de la liaison C-H. Si l'effet donneur de Si se trouve diminué par un effet électronique quelconque, la constante de couplage doit donc augmenter, et $J^{13}C$-H doit varier en sens inverse de la charge q en position 12 (tableau II).

X	NH_2	$SiMe_3$	I	Cl	NO_2	F
q	3,30829	3,30765	3,30668	3,30594	3,30316	3,30297
$J^{13}C$-H (CCl_4)	119,45	119,25	119,30	119,80	120,05	119,20
$J^{13}C$-H(CH_2Cl_2)	119,7	120,4	120,7	120,0	120,0	121,15

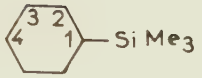
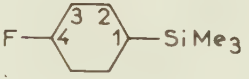
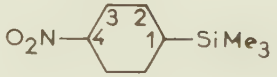
Quelque soit le solvant, on constate effectivement (p.44) que pour X = NO_2 où le silicium est très positif, le couplage est relativement important, tandis que si X = NH_2, q est plus faible comme l'est également $J^{13}C$-H.

Cependant, la variation n'est pas régulière dans la série, et, de plus, dépend du solvant, ce qui montre bien le caractère aléatoire des interprétations structurales basées sur des couplages $J^{13}C$-H.

Le déplacement chimique $\delta^{13}C$ présente les mêmes difficultés que celui du proton. A savoir que ce paramètre dépend principalement de la répartition des électrons π dans le noyau et que la méthode CNDO/2 ne se prête pas à l'évaluation de la densité électronique π mais seulement à celle des charges globales. Ceci est bien montré par le tableau III, où l'on a porté pour les trois composés étudiés en résonance de ^{13}C, les valeurs des $\delta^{13}C$ (tirées des tableaux I et II, p.115 et 116), et la charge des atomes de carbone correspondants (arrondie à quatre chiffres, tableau II p.223).

Il est évident que $\delta^{13}C$ n'est absolument pas gouverné par la charge totale. Le fait le plus évident se trouve représenté dans le composé **4** . Les atomes de carbone 1 et 4 ont expérimentalement des déplacements chimiques voisins, bien que l'un soit nettement positif ($\underline{C}$-$SiMe_3$: q = +0,0463) et l'autre négatif ($\underline{C}$-NO_2 : q = -0,1375) .

- TABLEAU III -

			1	2	3	4
1		δ_{exp}	- 12,0	- 5,4	0,0	- 1,0
		q_{CNDO}	- 0,1548	+ 0,0267	+ 0,0049	+ 0,0113
10		δ_{exp}	- 7,2	- 7,7	+12,8	-35,5
		q_{CNDO}	- 0,1728	+ 0,0466	- 0,0515	+ 0,2339
4		δ_{exp}	-18	- 6,2	+ 5,3	-20,6
		q_{CNDO}	- 0,1375	+ 0,0210	+ 0,0180	+ 0,0463

Nous avons déjà évoqué *le cas de la RMN de l'azote* qui a été utilisé pour justifier l'inclusion des orbitales *d*. On peut, cependant, y revenir un peu car les théories relatives à δN sont encore hésitantes. On ne peut, évidemment, utiliser que les isomères *méta* et *para*, car en position *ortho* les effets stériques ou dipolaires peuvent devenir trop importants.

Pour les nitrobenzènes substitués en *para*, on observe [8] que le déplacement chimique se fait vers les champs faibles quand la densité électronique q_C sur le carbone qui porte le groupe NO_2 augmente. Si l'on compare les dérivés **3** et **4** (^{14}N) ou **24** et **25** (^{15}N), on constate d'après le tableau ci-dessous :

	m	*p*
$\delta^{14}N$*	9	12
^{15}N**	327,34	326,98
q_C	3,95613	3,95366
q_N	4,57562	4,57702
q_O	6,29889	6,29687

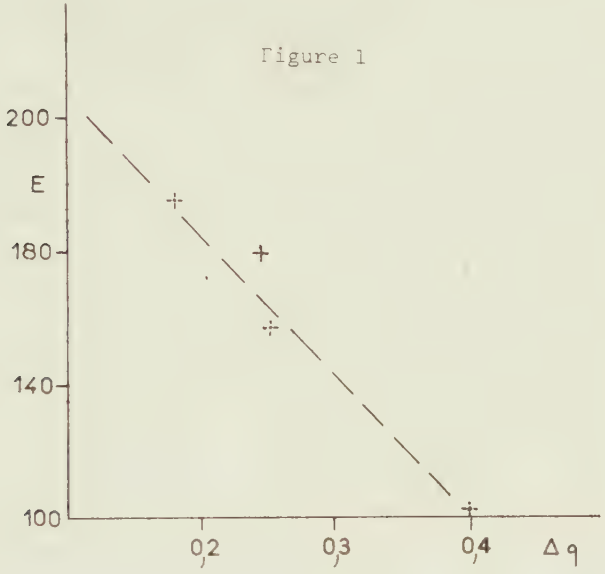
* δ (ppm) positif pour les champs forts
** δ (ppm) positif pour les champs faibles

que δN varie à l'inverse de la charge portée par l'azote. Quand le carbone devient plus positif, il semble que ce soit les oxygènes du groupe NO_2 qui s'appauvrissent en électrons et non l'azote.

Les résultats des mesures d'effet Faraday peuvent s'interpréter aussi à l'aide des calculs du type CNDO. L'expérience montre en effet, que la présence d'un système π délocalisé se traduit toujours par un écart positif à la loi

circonspection, d'autant que le benzène lui-même ne tombe pas sur la droite ($\Delta q = 0$, $E = 182$), ce qui montre que la relation est plus complexe. On pourrait tenter de remplacer une notion aussi brutale que Δq par une grandeur plus élaborée tenant compte des charges sur tous les atomes.

Figure 1

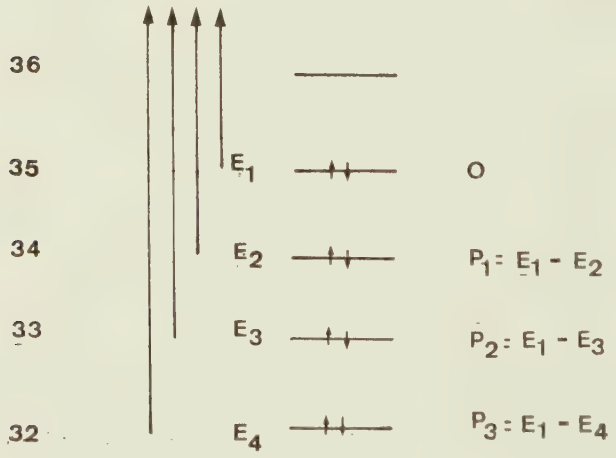


Quelque soit l'intérêt de cette ébauche de théorie, ce n'est pas dans ce but que nous avions effectué cette série de calculs, mais afin de faciliter *l'interprétation des spectres photoélectroniques*. En effet, l'une des étapes des calculs du type CNDO est l'estimation des énergies ε_i des différentes orbitales, utilisées ensuite pour obtenir la distribution des charges (voir p. 218).

Ces énergies ne sont autres que les différentes énergies d'ionisation de la molécule. On peut donc, ainsi, interpréter ou prévoir le spectre. Nous illustrerons la méthode par un exemple choisi pour sa parfaite concordance avec l'expérience.

Considérons le composé *p*-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$ **4** . Si l'on tient compte des orbitales *d*, la formule $C_9H_{13}NO_2Si$ permet de voir qu'il y a 65 orbitales atomiques à utiliser pour obtenir évidemment 65 orbitales moléculaires. Mais, il n'y a que 36 + 13 + 5 + 12 + 4 = 70 électrons, qui n'occuperont donc que les 35 orbitales les plus basses. Le programme est conçu de façon à ne classer que ces dernières plus une. Les trois premiers potentiels d'ionisation peuvent alors être déduits et le spectre observé prévu est obtenu en prenant comme origine la bande d'énergie la plus basse conformément au schéma suivant :

N : numéro de l'orbitale — E : énergie d'ionisation — P : potentiel relatif d'ionisation



Dans le cas qui nous intéresse, les ε_i sont donnés dans le tableau ci-contre, (on a encadré les valeurs utiles). Les calculs font intervenir des unités atomiques et les spectres sont enregistrés en électrons-volts. Il faut donc utiliser

ENERGIES DES NIVEAUX

-.19521+001	-.17753+001	-.14923+001
-.11399+001	-.11182+001	-.94372+000
-.76562+000	-.74669+000	-.73417+000
-.56294+000	-.54789+000	-.54560+000
-.30571+000	-.14178+000	-.23020+000
-.30851+000	-.64284+000	.12375+000
.26133+000	-.28238+000	.21222+000
-.23368+000	.42359+000	-.37552-001
-.14520+001	-.13975+001	-.13637+001
-.90502+000	-.86443+000	-.81562+000
-.72725+000	-.72624+000	-.70893+000
-.52742+000	-.52181+000	-.50665+000
-.75549+000	-.74520+000	.69060+000
-.19302+000	.39430+000	-.33299+000
-.15727+000	.20806+000	.37217+000
.63646+000	-.38931-001	.12028-001
-.13170+001	-.13122+001	-.12018+001
-.79623+000	-.77957+000	-.77334+000
-.70861+000	-.68199+000	-.57699+000
-.46767+000	-.46620+000	.35051-001
-.37446+000	.18173+000	.32952+000
.12271+000	-.10282+001	-.32914+000
.21989+000	-.35809-001	.10607+001
.00000		

un facteur de transformation : 1 u.a. = 27,2 eV.

E exp.	E(ev)	N	E	P(u.a.)	P(ev)	P exp.
		36				
9,8	12,6	35	0,46620	0	0	0
9,85	12,7	34	0,46767	0,00147	0,04	<0,3
11,0	13,8	33	0,50665	0,04045	1,08	1,18
11,4	14,2	32	0,52181	0,05561	1,51	1,56

On remarque tout de suite l'accord excellent entre P et P exp., mais ce n'était pas le seul intérêt. Les bandes successives : 0 ; 1,18 ; 1,56 pouvaient être interprétées comme étant :

π_3 , π_2 et π_1

ou π_3 et π_2, π_1, et une autre bande.

Dans le premier cas, $\Delta\pi_{23} \simeq 1{,}2$ eV et dans le deuxième $\Delta\pi_{23} \simeq 0$. Le calcul nous permet d'affirmer que la deuxième solution est la bonne. Si les valeurs de P théorique et calculée sont en excellent accord, l'échelle absolue des énergies E est décalée vers les hautes énergies de 2,8 eV environ. Ceci est lié au choix des paramètres de départ et au choix des orbitales de coeur. Ce phénomène est général dans la méthode CNDO. Le même décalage se retrouve exactement pour le dérivé *para*-chloré et par la suite, les résultats calculés seront corrigés de -2,8 eV.

Les résultats relatifs aux six produits étudiés sont rassemblés dans le tableau IV ; la première colonne de chiffres indique la position expérimentale E_1exp. de la première bande, et on voit évidemment que la correction de 2,8 eV ne convient pas pour tous les produits. Lorsque des superpositions de bandes sont possibles, les énergies sont indiquées jusqu'au 4ème niveau (E_4). Dans les colonnes P_i les valeurs

- *TABLEAU IV* -

X	E_{exp}	E_1	E_2	E_3	E_4	P_1	P_2	P_3
						[1,52]	[2,42]	
						(0,8)	(2,05)	
$SiMe_3$	8,98	7,2	9,85	10,7		1,7	2,55	
						(0,6)	(1,57)	
Cl	9,01	9,1	9,7	10,7		0,64	1,57	
						(0)	(1,18)	(1,56)
NO_2	9,80	9,8	9,85	11,0	11,4	0,04	1,08	1,51
						(1,0)		
H	9,0	9,05	10,3	10,8	11,2	1,25	1,84	2,0 *
						(0,5)	(1,5)	
F	9,0	9,5	9,92	10,85		0,42	1,4	
							(0,8)	(1,70)
OMe	8,47	9,25	9,30	10,60	11,25	0	1,39	(2,0)
						[0,25]	[1,53]	[2,24]

* spectre expérimental incomplet, donc attribution douteuse.

expérimentales sont données entre parenthèses et lorsque l'accord n'est pas convenable, on a indiqué entre crochets la valeur théorique que l'on obtiendrait en négligeant les orbitales *d*. On voit que les résultats obtenus pour P_1, P_2, P_3 sont tout à fait acceptables, sauf pour deux composés : X = $SiMe_3$ et X = OMe. Si l'on néglige les orbitales *d*, il semble que dans le premier cas les résultats soient améliorés. Dans le cas où X = OMe, le spectre théorique est profondément modifié et des dédoublements différents se produisent. De l'avis des spécialistes [9], il est fréquent que les composés oxygénés aient un comportement difficilement interprétable.

Les spectres photoélectroniques des dérivés chlorés présentent deux pics : 3*p*(Cl(1) et 3*p*Cl(2), p.206 ; qui ont été attribués à la conjugaison d'un des doublets avec le cycle.

D'après les spectres expérimentaux, ils semblent correspondre au quatrième et au cinquième potentiel d'ionisation π_4 et π_5. Il devrait suffire de considérer, non les quatre dernières orbitales remplies : E_1, E_2, E_3, E_4, mais les deux suivantes : E_5 et E_6, pour que $E_1 - E_5$ et $E_1 - E_6$ donnent la position P_4 et P_5 de ces deux pics.

En fait, ceci est un peu osé et nous avons dans deux cas particuliers : *p*-Me_3Si-C_6H_4-Cl et *p*-Me_3C-C_6H_4-Cl, calculé explicitement les coefficients α_i des orbitales atomiques ϕ_i, dans les orbitales moléculaires ψ_i, pour voir quelles étaient celles pour lesquelles le coefficient du chlore était majoritaire. Le calcul étant très volumineux et les essais précédents ayant montré que l'introduction des orbitales *d* ne modifiait pas l'ordre relatif des orbitales, nous avons négligé les orbitales *d* dans ce calcul.

Les orbitales s, p_x, p_y, p_z du chlore portent respectivement les numéros : 27, 28, 29, 30. Le tableau ci-dessous montre que p_x, p_y et p_z participent principalement aux niveaux d'énergie 27, 26, 24 et 23 (ε désigne un $P_i < 10^{-4}$).

numéro d'orbitale atomique ϕ_i	n° d'orbitale moléculaire ψ_i				
	23	24	25	26	27
27	0,101	+0,0115	ε	ε	+ 0,0003
28	0,3710	-0,4418	ε	ε	+ 0,6483
29	0,5188	+0,3455	ε	ε	- 0,3691
30	ε	ε	-0,027	+0,5920	ε

Si l'on examine dans cette optique, les spectres des composés *p*-Cl-C_6H_4-CMe_3 et *p*-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$, on trouve les énergies E_i données dans le tableau ci-dessous. Le spectre peut être calculé en prenant comme origine l'énergie du niveau 27.

p-Cl-C_6H_4-CMe_3 **38**

	E_i (u.a.)	E_i* (eV)	P_i (u.a.)	P_i (eV)
27	0,52254	11,4(11,26)**	0	0
26	0,52836	11,55(11,26)**	0,00582	0,158
25	0,54683	12,05	0,02429	0,655
24	0,56212	12,5	0,03958	1,07
23	0,58515	13,1	0,06261	1,69

* Valeurs corrigées de -2,8 eV (voir p. 234)
** ( ) valeurs mesurées.

p-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$ **32**

27	0,52267	11,41(11,28)	0	0
26	0,53094	11,66(11,70)	0,00827	0,250
25	0,53759	11,81	0,01492	0,407
24	0,55861	12,39	0,03594	0,98
23	0,57768	12,92	0,05501	1,50

On remarque que les deux bandes qui peuvent être attribuées à 3pCl(1) et 3pCl(2) sont en relation avec les niveaux 27 et 26 et que la différence δ calculée est de :

0,15 eV pour **38** et 0,25 eV pour **32**

Les valeurs mesurées étant : ≈ 0,1 eV (résolution de l'appareil) et 0,40 eV. L'accord n'est peut-être pas extraordinaire, cependant, il parait satisfaisant.

Pour ces deux dérivés, on doit cependant préciser qu'il est nécessaire d'inclure les orbitales *d* dans le calcul. Différents paramètres calculés avec (ad) et sans les orbitales *d* (sd) sont donnés ci-dessous. Les charges sont des charges nettes.

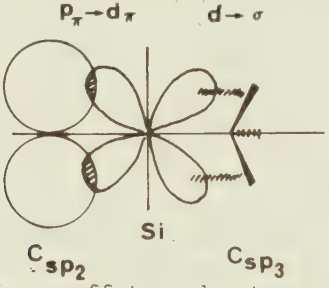
		$SiMe_3$	CMe_3
q_{Cl}	ad	- 0,11683	
	sd	- 0,17705	- 0,17834
$q_{\underline{C}\text{-}Cl}$	ad	+ 0,08991	
	sd	+ 0,1316	+ 0,1218

Il est évident que dans le deuxième cas (sd), on attend des propriétés identiques pour l'atome de chlore de ces deux produits. Or, la spectrométrie photoélectronique n'est pas de cet avis (p.205) et la résonance quadripolaire (p.172) non plus. Notons que la conjugaison est plus forte dans le composé silicié (charge moins négative), ce qui est en accord avec le caractère de liaison double déduit de la NQR.

Un petit détail est cependant gênant : pour *p*-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$ **32** , on obtient suivant la méthode employée les charges suivantes :

	ad	sd
q_{Cl}	- 0,11683	- 0,17705
q_{C-Cl}	+ 0,08991	+ 0,13158
q_{Si}	+ 0,69406	+ 0,51568
$q_{Si-\underline{C}H_3}$	- 0,21071	- 0,16772
$q_{\underline{C}-Si}$	- 0,16217	- 0,11029
$q_{Si-C\underline{H}_3}$	+ 0,0286	+ 0,013130

Il est étonnant de constater que, lorsque la conjugaison pπ-dπ est introduite, la charge nette du silicium augmente. Il semble que toute la charge négative soit représentée sur les atomes de carbone et sur les hydrogènes correspondants qui deviennent nettement plus négatifs. On peut risquer d'émettre l'idée que la forme de l'orbitale :



permet à la fois un effet pπ→dπ et un effet dπ ← σ, ou que cette anomalie tient à la méthode qui attribue assez arbitrairement les charges à l'un ou à l'autre atome. Quoiqu'il en soit, l'accord entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux de natures très différentes, nous parait suffisant pour affirmer qu'il n'est pas raisonnable d'essayer d'interpréter les propriétés des dérivés organiques du Silicium sans tenir compte des orbitales *d*.

REFERENCES.

(1) T.A.KOOPMANS, Physica, 1933, 1, 104.

(2) J.A.POPLE, G.A.SEGAL, J.Chem.Phys., 1966, 44, 3289.

(3) D.P.SANTRY, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 3309.

(4) P.A.DOBOSH, CNINDO, Quantum Chemistry Program Exchange N° 141.

(5) J.H.SCHATSCHNEIDER, Projet N° 31450, Technical Report N° 57-65 et 231-64 (1964).

(6) TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES, Supplement (1956-1959), The Chemical Society, L.E.SUTTON, Ed., London (1965).

(7) J.F.SEBASTIAN, J.R.GRUNWELL, Can.J.Chem., 1971, 49, 1779.

(8) W.BREMSER, I.I.KROSCHWITZ, J.D.ROBERTS, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 6189.

(9) H.H.JAFFE, Conférence Marseille, 1972.

D - CONCLUSION.

Nous ne reviendrons pas sur les généralités concernant la liaison $p\pi - d\pi$, qui d'ailleurs ont été rapidement examinées dans l'introduction de ce travail, d'autant plus qu'un article portant sur l'ensemble des propriétés des éléments du quatrième groupe a été récemment publié [1].

Citons , cependant, les résultats de la littérature qui nous paraissent les moins ambigus, en nous limitant aux cas des liaisons $p\pi - d\pi$ entre un système π éthylénique ou aromatique, à l'exclusion de celles qui peuvent se produire entre un élément du groupe IV et un voisin comportant des doublets libres (N, P, O, etc...) .

Les spectres UV des α-silyles et α-germyles cétones font apparaitre un déplacement bathochrome des bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Ce déplacement est attribué à une interaction $p\pi - d\pi$ entre l'orbitale d de l'hétéroatome et l'orbitale π^* . On peut objecter qu'une augmentation de l'énergie de l'orbitale π par effet +I du métal aboutirait au même résultat. Mais des calculs théoriques [2] montrent qu'effectivement , le déplacement calculé est plus grand si l'on tient compte des orbitales d. D'autre part, cet effet ne se produit pas avec le groupe *t*-butyle dont l'effet +I est cependant important. De la même façon , les spectres UV de composés du type $p\text{-}R_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}X$ ont été étudiés en détail [3,4] et montrent que le groupe R_3Si est attracteur d'électrons.

La résonance paramagnétique électronique (EPR) fournit, peut-être l'argument le moins sujet à contestation: Lorsque des composés du type $C_6H_5\text{-}X$ sont traités par l'alliage Na/K, dans le THF à -78°C, il y a transfert d'un électron vers le noyau aromatique et formation du monoanion radical $X\text{-}C_6H_5^{-\bullet}$. La répartition de cet électron dépend de la nature de X et varie dans une très large mesure suivant que X est donneur ou accepteur. Elle peut être déterminée facilement en étudiant la structure hyperfine des spectres EPR (les couplages proton-électron sont proportionnels à

la densité électronique du carbone portant le proton). Il a été montré de cette façon que les groupes Me_3Si et Me_3Ge étaient accepteurs d'électrons [5].

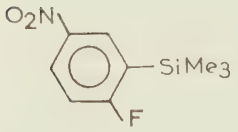
Nous avons,quant à nous,attaqué ce problème de plusieurs manières qui peuvent se répartir en quatre groupes:

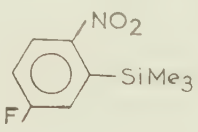
- Réactivité chimique
- Evaluation de l'électronégativité du groupe $SiMe_3$
- Détermination d'une constante du type HAMMETT, de ce même groupement
- Estimation de l'interaction noyau aromatique-substituant, par diverses méthodes spectroscopiques.

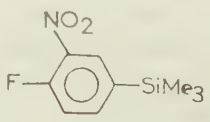
Nous avons , enfin, essayé, dans la mesure du possible, de préciser l'interprétation des différents résultats, par des calculs théoriques.

L'étude de *l'effet d'orientation du groupement* $SiMe_3$ sur la réaction de nitration en série aromatique, montre que le groupement $SiMe_3$ oriente très faiblement , puisque l'on obtient les trois isomères mononitrés du phényltriméthylsilane.

Il y a , cependant, une légère préférence pour la position *para*. Les résultats précédents sont confirmés par l'obtention , à partir des *o*, *m* et *p*-fluorophényltriméthylsilanes, des dérivés mononitrés **11** **12** **13**







qui révèlent, que pratiquement, le fluor impose son orientation, puisqu'on retrouve NO_2, tantôt en *ortho*, tantôt en *méta* par rapport à $SiMe_3$.

Si un effet résonant de Me_3Si intervient, ce ne peut être , ici, que par hyperconjugaison, où $SiMe_3$ est électron-donneur et oriente en *para*.

L'échelle d'électronégativité de PAULING [6] est basée sur des données thermochimiques reliant la différence entre les électronégativités des deux atomes entrant dans une liaison à l'énergie de cette liaison[7], la valeur 2,1 attribuée à l'hydrogène étant arbitraire.

Par la suite, d'autres échelles d'électronégativités basées sur différentes mesures physiques, ont été proposées.

En ce qui concerne les éléments du groupe IV , les échelles sont en désaccord, tant sur les valeurs absolues que sur les électronégativités relatives, ainsi qu'il ressort du tableau I :

TABLEAU I

C	2,60	1,80	2,55	2,51	2,55
Si	1,90	1,70	1,80	1,93	1,90
Ge	1,90	1,90	1,70	1,79	2,01
Sn	1,90	1,70	1,70	1,66	1,96
Pb		1,60	1,50	1,52	2,30
Réf.	a	b	c	d	e

a) Thermochimie (10) b) Effet photoélectrique (11)
c) Constantes de force (12) . d) Thermochimie (13)
e) RMN, NQR et calculs théoriques (14)

L'électronégativité d'un élément est souvent considérée à tort comme une mesure de sa tendance à attirer des électrons σ et opposée au pouvoir attracteur d'électrons π. On a pu dire que Me_3SiCH_2 repousse les électrons vers les systèmes insaturés, parce que l'atome de silicium est faiblement électronégatif et que pour Me_3Si, les effets observés sont compliqués par des interactions π . Dans la définition de PAULING, comme dans les suivantes, les effets σ et π ne sont pas discernables.

Les échelles de MULLIKEN [8] et de JAFFE [9] sont basées sur des théories dans lesquelles la relation entre les propriétés qui servent

à la définition et le pouvoir électron-donneur ou électron-accepteur de l'élément est évidente . Ces échelles sont, toutefois, beaucoup moins applicables à cause du manque d'informations que l'on a sur le comportement des électrons dans les molécules. La plupart du temps, on utilise les propriétés atomiques.

L'échelle de ALLRED et ROCHOW est la plus utilisée (tableau 1). L'électronégativité y est définie en termes de force électrostatique subie par un électron à une distance r d'un atome M :

$$\chi = 0{,}359(Z_{eff})/r^2 + 0{,}744$$

Z_{eff} est déterminé par les règles de SLATER et r est le rayon de covalence.

Nous avons, dans ce travail, déterminé l'électronégativité du groupe $SiMe_3$, en utilisant des relations tirées de la littérature, entre des paramètres de RMN (^1H , ^{19}F et ^{13}C) et l'électronégativité d'un substituant. Les résultats sont donnés dans le tableau II et appellent les commentaires suivants:

D'une façon générale, les valeurs de $E(SiMe_3)$ obtenues sont supérieures aux valeurs 1,8-1,9 déduites des méthodes thermochimiques. Celles-ci sont basées sur des composés relativement simples tels que : SiH_4, $SiCl_4$, $SiMe_4$, où n'interviennent que des liaisons σ. Il semble bien que , lorsque l'atome de silicium se trouve en présence de systèmes comportant des électrons π , il devienne beaucoup plus électronégatif . Ceci ne peut s'expliquer que par l'intervention d'orbitales d. Nous devons, cependant, mentionner que des calculs effectués par la méthode des itérations tournantes [15] , dans le cas de dérivés aromatiques, conduit à attribuer au groupe $SiMe_3$, une électronégativité de 2,25. Il est à noter que , dans le cas des triméthylsilylbenzènes où le système π est aromatique, les valeurs de $E(SiMe_3)$ sont un peu plus élevées : peu différentes de 2,16. Cela peut être dû à ce que $C_{aromatique}$ est moins électronégatif que $C_{éthylénique}$.

TABLEAU II

Méthode		Page	E($SiMe_3$)	a	Litt.
Triméthylsilylbenzènes:	RMN (J ortho)	34	2,16± 0,04	E_P	1,8
Et-$SiMe_3$	: RMN (δ)	61	1,85	E_P	1,8
			2,10	E_H	1,9
CH_2=CH-$SiMe_3$	: RMN ($J^{13}C$-H)	66	6,62	E_M	6,0
			2,10	E_P	1,8
Propènes et styrènes	: RMN (δ)	75	2,06	E_P	1,8
Bicycloheptènes	: RMN (δ et J)	107	1,93	E_P	1,8
			2,20		
Pentafluorobenzènes	: RMN ^{19}F (ϕ_o)	145	2,05	E_P	1,8

a- E_P , E_H , E_M : électronégativités d'après PAULING [6], MULLIKEN [8], HUGGINS [10].

Des constantes de réactivité dites *constantes de HAMMETT* ont été initialement déterminées [16] en utilisant une échelle d'acidité (pKa) des acides benzoiques. Elles mesurent le pouvoir donneur ou accepteur d'électrons d'un substituant en *para* (σ_p) ou en *méta* (σ_m) .

Au cours de ces dernières années, on a défini de nombreuses échelles [17,18] de ce type : σ_p^- , basé sur l'ionisation des phénols, σ_p^+ , basé sur la solvolyse des chlorures de *t*-amyle , pour tenir compte d'un effet mésomère entre le substituant et le site réactionnel.

TAFT et coll. [19,20] ont proposé de séparer l'influence d'un substituant en un effet résonant et un effet inductif, en se basant sur le déplacement chimique du fluor dans les fluorobenzènes *méta* et *para*-substitués, et ont défini les paramètres σ_I et σ_R .

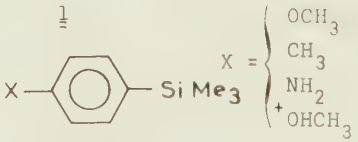
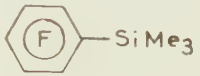
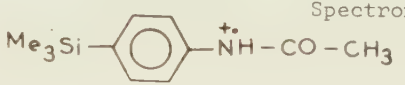
SWAIN et LUPTON [17] ont fait une analyse statistique complète de quelques 43 échelles de type HAMMETT. Ils ont constaté que toutes ces échelles peuvent s'exprimer à l'aide de deux facteurs F et R, par la relation :

$$\sigma = fF + rR$$

où f et r dépendent de l'échelle considérée. Le facteur F qui mesurerait l'effet inductif d'un substituant a été déterminé à partir de l'échelle σ' basée sur l'acidité des acides (2.2.2) octane-1 carboxyliques substitués en -4, où l'effet résonant serait nul, d'où : $F = \sigma' = a\sigma_m + b\sigma_p$. Le facteur R qui mesurerait l'effet résonant a été déterminé à partir de l'échelle σ_p . On pose : $\sigma_p = \alpha F + R$, en faisant l'hypothèse que R = 0 pour le substituant $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, on peut ainsi déterminer α , puis R pour divers substituants.

Dans ce travail nous avons déterminé les constantes $\sigma(SiMe_3)$ par différentes méthodes spectroscopiques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III .

- *TABLEAU III* -

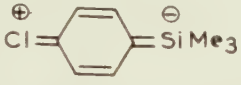
	Méthode	page	$\sigma(SiMe_3)$		
1 	Effets de solvant ; RMN	50	σ_p	:	- 0,11 - 0,37 + 0,42 - 0,15
2 $EtSiMe_3$	RMN (δ_{CH_2} et δ_{CH_3})	60	σ_p	:	+ 0,045 + 0,075
3 $pMe_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{=}CH_2$ $PtCl_3$	RMN (δ)	85	σ_p	:	- 0,05
4 $C_6H_5\text{-}CH\text{=}CHSiMe_3$ *trans* $CH_3CH\text{=}CH\text{-}SiMe_3$	RMN (J_{vic} H-H)	91	σ_p σ_R° σ_p	: : :	+ 0,12 + 0,14 + 0,02
5 $C_6H_5\text{-}SiMe_3$	RMN ^{13}C	118	σ_R°	:	+ 0,011
6 	RMN ^{19}F ϕ_p ϕ_m	140	σ_I	:	- 0,25
	$J_{F-F'}$ %	142	σ_R° σ_R° σ_I	: : :	+ 0,19 + 0,03 - 0,08
7 	Spectrométrie de masse	153	σ_p^+ σ_p	: :	- 0,49 - 0,25

Les résultats montrent que $\sigma(SiMe_3)$ dépend du substituant en *para* dans les triméthylsilylbenzènes *para*-substitués (lignes 1, 3, 7). Pour les autres dérivés, il semble que $SiMe_3$ soit légèrement accepteur par résonance, ce qui ne peut se faire que par les orbitales d du silicium.

L'interaction noyau aromatique-substituant a également été déterminée par *diverses méthodes spectroscopiques*. C'est ainsi que par RMN du carbone-13 dans les composés p-Me_3Si-C_6H_4-X, l'étude des déplacements chimiques ($\delta^{13}C_p$) du carbone en *para* du substituant X a permis de confirmer que quand X = F, $SiMe_3$ est attracteur, l'écart à l'additivité Δ étant négatif, (c'est ce que l'on constate quand X = NO_2, CHO, ...).

Pour p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$, les Δ sont positifs. On a donc deux substituants attracteurs et nous devons en conclure que même dans le cas où on a en *para* un groupe -NO_2, le groupe -$SiMe_3$ peut se conjuguer avec le cycle aromatique dans le sens d'un effet (+M), grâce aux orbitales 3d du silicium. Ceci est en accord avec les résultats de la RMN de ^{14}N et ^{15}N. On a remarqué expérimentalement que dans les dérivés nitrés aromatiques, un substituant électron-attracteur provoque un déplacement chimique $\delta^{14}N$ et $\delta^{15}N$ des groupes nitro vers les champs forts. Ces résultats sont en accord avec la tendance observée dans les nitroalcanes. C'est ce que nous observons pour l'isomère nitré *para* : p-NO_2-C_6H_4-$SiMe_3$ qui présente un blindage du NO_2 très important (12 ppm) par rapport aux isomères *ortho* et *méta*. On peut alors affirmer que $SiMe_3$ utilise ses orbitales 3d pour se conjuguer avec le cycle aromatique.

L'interaction entre le métal et le noyau phényle a également été étudiée par résonance quadripolaire nucléaire sur les composés du type *p*-Cl-C_6H_4-MMe_3, M = Si, Ge, Sn. Les constantes de couplages quadripolaire sont fonction du degré de liaison π de la liaison C_{Ar}-Cl et montrent une variation régulière dans l'ordre Si< Ge< Sn. On démontre que l'effet pπ-dπ est important dans le cas où X = Si, ce qui confirme ce que nous avons précédemment affirmé, à savoir que si le silicium lié à un noyau aromatique est en position *para* par rapport à un substituant donneur par résonance, il peut utiliser ses orbitales 3d et donner de l'importance à des structures telles que :

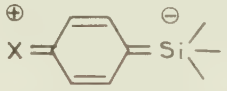


Les composés *p*-X-C_6H_4-MMe_3, X = F, H, Cl et M = Si, Ge, Sn, ont été étudiés par effet Faraday. Dans les systèmes aromatiques, l'exaltation de la conjugaison (E) et le gradient de charge (G) sont les paramètres importants. Un gradient de charge fait apparaitre sur les sommets du cycle une barrière de potentiel qui restreint de ce fait la liberté des électrons. C'est ainsi que des résultats expérimentaux ont montré que les dérivés fluorés du benzène présentent des valeurs de E faibles, attribuables à un effet donneur du fluor qui stabilise en *ortho* et *para* des charges nettes importantes. Dans le cas des dérivés aromatiques du silicium, on a montré que si on compare *p*-F-C_6H_4-$SiMe_3$ (E = 102 µr) à C_6H_5-F (E = 91 µr), ΔE est faible (11 µr) alors que l'on attendait 140 µr. Cela ne peut venir que d'une compensation due à l'interaction entre F et $SiMe_3$ donnant au groupe -$SiMe_3$ un effet (-M) nécessitant l'intervention des orbitales

3d du silicium dans des structures du type ci-dessous (X=F), où la localisation des charges est accentuée.

Ce résultat est confirmé par l'examen de la série *p*-Cl-C_6H_4-MMe_3 avec M = Si, Ge, Sn où l'exaltation de la conjugaison (E) est respectivement : 167, 203, 200. $GeMe_3$ et $SnMe_3$ augmentent la mobilité des électrons par leur effet donneur, tandis que $SiMe_3$ la diminue en stabilisant des formes conjuguées où les charges sont localisées aux extrémités du système en faisant appel à ses orbitales 3d vacantes. Il ne peut en être de même pour Ge et Sn qui sont beaucoup trop gros.

La spectroscopie photoélectronique sur des dérivés aromatiques du silicium a été utilisée pour étudier l'interaction métal-noyau phényle. Les résultats obtenus confirment ceux qui ont été obtenus précédemment, à savoir que le Silicium utilise ses orbitales 3d pour former une liaison (pπ-dπ) avec le cycle aromatique. En effet, dans les dérivés *p*-Cl-C_6H_4-$SiMe_3$, la différence $\delta = I_2 - I_1$ (p.202) augmente par rapport à ce qu'on observe pour des dérivés ne comportant pas le groupe $SiMe_3$. On en conclut que la conjugaison de l'halogène est augmentée, ce qui ne peut être dû qu'à un effet (pπ-dπ) :



De même, dans les dérivés *p*-Cl-C_6H_4-MMe_3, M = Si, Ge, Sn, δ est le plus grand quand M = Si. En ce qui concerne les bandes benzénoides π_2, π_3 pour cette même série, quand M = Si, π_2-π_3 est minimal , cela signifie que les électrons *p* apportés par le chlore sont récupérés par le Silicium par effet (pπ-dπ), limitant la différence π_2-π_3 en rapprochant le cycle de ce qu'il est dans le benzène. On a vu que dans ce cas

la conjugaison du chlore est la plus grande. La différence correspondante π_2-π_3 étant la plus faible, il faut que l'élément M soit le plus conjugué de la série.

La plupart des résultats précédents ont pu être interprétés sur des *bases théoriques par la méthode CNDO/2*. Ceux obtenus par voie chimique ne peuvent pas l'être car on a invoqué un effet d'hyperconjugaison dont il ne peut être tenu compte dans une méthode CNDO.

Après une rapide étude de la molécule C_6H_5-$SiMe_3$, ayant pour but de vérifier la validité des paramètres, il a été possible de montrer la nécessité d'utiliser un ensemble d'orbitales atomiques complet incluant les orbitales 3*d* du Silicium.

Cette conclusion est basée en partie sur les spectres RMN de ^{14}N et ^{15}N de dérivés nitrés et aminés. A cette occasion, le problème du déplacement chimique de l'azote a été évoqué et l'influence des substituants électron-attracteurs qui provoquent un déplacement côté champ fort s'est révélée parfaitement logique.

Les résultat de la résonance quadripolaire relatifs à la liaison C-Cl ont été vérifiés.

En résonance de ^{13}C et ^{1}H, la méthode CNDO s'est révélée assez inefficace ainsi qu'on pouvait s'y attendre, puisqu'elle ne distingue pas électrons π et électrons σ. On peut toutefois en conclure que l'idée universellement admise, suivant laquelle les déplacements chimiques en série aromatique dépendent essentiellement de la densité électronique π, a des chances d'être exacte.

Les valeurs observées, pour l'exaltation E de l'effet Faraday dans les composés aromatiques organométalliques, ont pu être expliquées en considérant que le paramètre le plus important est le gradient des charges le long du cycle.

Cependant, les résultats les plus nets ont été obtenus en spectroscopie photoélectronique, où on a pu calculer, avec une précision parfois très bonne, la position des bandes benzénoïdes dans les composés *p*-X-C_6H_4-$SiMe_3$, mais aussi les potentiels d'ionisation des "doublets" du chlore dans *p*-X-C_6H_4-MMe_3 (M= C, Si, Ge, Sn). Il est absolument indispensable de tenir compte des orbitales *d* pour obtenir un accord entre les valeurs expérimentales et calculées.

Nous pensons pouvoir affirmer que l'accumulation de résultats théoriques et expérimentaux concordants montre que les orbitales 3*d* jouent un rôle dans la chimie des dérivés organiques aromatiques du Silicium. Cependant, l'influence des autres substituants est très importante. En particulier, si on a affaire à un complexe cationique σ pauvre en électrons, c'est plutôt l'hyperconjugaison σ — *d* qui intervient pour remplir les orbitales 3*d*. Tandis que si, au contraire, on a un anion aromatique il se fait une vraie liaison pπ-dπ.

Si on veut risquer une classification, on peut dresser le tableau suivant:

Hyperconjugaison	Interaction	Interaction	liaison
$\sigma \longrightarrow d$	$p\pi - d\pi$ faible	$p\pi - d\pi$ importante	$p\pi - d\pi$ stable
complexes σ en substitution électrophile	$HO-CH_3$, NO_2, H*		anions aromatiques
Cations radicaux en spectrométrie de masse		F, Cl, NH_2, OMe*, C_6F_5	

* substituants en *para* sur un cycle aromatique.

En conclusion, que l'on ait des effets $p\pi-d\pi$ ou $\sigma \longrightarrow d$, il serait vain de vouloir interpréter les produits physicochimiques des dérivés organiques du Silicium, comportant le groupe $SiMe_3$, sans tenir compte des orbitales *d*.

REFERENCES

(1) E.A.V. EBSWORTH, in Organometallic Compounds of the Group IV elements, Ed. A.G. McDIARMID, M. DEKKER, N.Y. (1968) p.1

(2) K. YATES , F. AGOLINI, Can.J.Chem., 1966, 44, 2229.

(3) L. GOODMAN, A.H. KONSTAM, L.H. SOMMER, J.Amer.Chem.Soc.,1965, 87, 1012.

(4) C. AZOKPOTA, Thèse de Spécialité, Université de Provence, 1971.

(5) J.A. BEDFORD, J.R. BOLTON, A. CARRINGTON, R.H. PRINCE, Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 53.

(6) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and crystals, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 3rd ed., 1960, p.88.

(7) L. PAULING, idem p.93.

(8) R.S. MULLIKEN, J.Chem.Phys., 1934, 2, 782.

(9) J. HINZE, M.A. WHITEHEAD, H.H. JAFFE, J.Amer.Chem.Soc.,1963, 85, 148.

(10) M.L. HUGGINS, J.Amer.Chem.Soc.,1953, 75, 4123.

(11) W. GORDY, W.J. ORVILLE-THOMAS, J.Chem.Phys.,1956, 24, 439.

(12) W. GORDY, J.Chem.Phys.,1946, 14, 305.

(13) R.D. KROSS, V.A. FASSEL,J.Amer.Chem.Soc.,1955, 77, 5858.

(14) A.L. ALLRED, E.G. ROCHOW, J.Inorg.Nucl.Chem.,1961, 17, 215.

(15) J. MARROT, Trav. non publiés.

(16) L.P. HAMMETT, Trans.Faraday Soc., 1938, 34, 156.

(17) C.G. SWAIN, E?C? LUPTON, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 4328.

(18) S. EHRENSON,"Progress in Physical Organic Chemistry" Vol.2, p.195, Ed. S.G. COHEN, A. STREITWIESER, Jr., R.W. TAFT, Interscience Publishers 1964.

(19) R.W.TAFT, I.C. LEWIS, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 2436.

(20) R.W.TAFT, I.R. FOX, I.C. LEWIS, K.K. ANDERSON, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 3146.

(21) J.D. ROBERTS,W.T. MORELON, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2167.

"Vu et Permis d'Imprimer
MARSEILLE, le 17 Avril 1972
Le Président de l'Université
de Provence,
F.BOREL".